

DIE BERECHNUNG
VON PHASENGLEICHGEWICHTEN,
INSBESONDERE BEI HOHEN DRÜCKEN,
MIT EINER MODIFIZIERTEN ZUSTANDS-
GLEICHUNG NACH REDLICH UND KWONG

von
Hartmut Hederer

• Erlangen, 1981

1981 #325

Digitized by the Internet Archive
in 2026

DIE BERECHNUNG
VON PHASENGLEICHGEWICHTEN,
INSBESONDERE BEI HOHEN DRÜCKEN,
MIT EINER MODIFIZIERTEN ZUSTANDS-
GLEICHUNG NACH REDLICH UND KWONG

Dem Fachbereich Ingenieurwissenschaften
der Universität Erlangen-Nürnberg
zur Erlangung des Grades
DOKTOR - INGENIEUR

vorgelegt
von
Hartmut Hederer

Erlangen, 1981



Als Dissertation genehmigt vom
Fachbereich Ingenieurwissenschaften
der Universität Erlangen-Nürnberg

Tag der Einreichung: 28.04.1981

Tag der Promotion: 26.06.1981

Dekan: Prof. Dr. H. Niemann

Berichterstatter: Prof. Dr. S. Peter

Prof. Dr. H. Hofmann

Bei Herrn Prof.Dr.S.Peter bedanke ich mich für die Möglichkeit zur Durchführung dieser Arbeit, sowie für viele Anregungen und Hinweise, die zu ihrem Gelingen beigetragen haben.

Herrn Prof.Brunner danke ich für das Überlassen von Meßdaten und Herrn Dr. Wenzel und meinen Kollegen für anregende Diskussionen.

Mein Dank gilt auch der DFG für die finanzielle Unterstützung bei dieser Arbeit.

Erlangen, im April 1981

Hartmut Hederer

Meinen Eltern
gewidmet

INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
ZUSAMMENFASSUNG	1
1. <u>Einleitung</u>	3
2. <u>Phasengleichgewichte und Thermodynamik</u>	8
2.1 Thermodynamische Grundlagen von Mischphasen- gleichgewichten	8
2.2 Darstellung von Phasengleichgewichten mit Hilfe von Zustandsgleichungen	13
3. <u>Kubische Zustandsgleichungen vom van der Waals-Typ</u>	17
3.1 Übersicht über bisherige Modifikationen	17
3.2 Ermittlung der stoffspezifischen Parameter des Ansatzes nach RK	22
3.2.1 Ansatz für die Temperaturabhängigkeit des Para- meters 'a'	22
3.2.2 Stoffspezifischer Parameter für homologe Reihen	25
3.3 Ermittlung der Parameter der vorgeschlagenen Gleichung für reine Stoffe	27
3.3.1 Methodik der Parameterermittlung am Beispiel von Benzol	27
3.3.2 Darstellung der PVT-Daten mit der vorgeschlagenen Gleichung und Vergleich mit anderen Zustands- gleichungen	32
3.3.3 Vereinfachte Methodik der Parameterberechnung bei anderen Stoffen	42
4. <u>Korrelation der stoffspezifischen Parameter ver- schiedener Stoffe</u>	44
4.1 Statistische Grundbegriffe	44
4.2 Korrelation der stoffspezifischen Parameter mit Hilfe geeigneter Ausgangsgrößen	48
4.3 Anwendung der Korrelationen für die stoffspe- zifischen Parameter	51
4.4 Korrelation der Parameter von homologen Reihen und verwandten Stoffen	56
5. <u>Rechnerische Darstellung von Phasengleichgewichten</u>	58
5.1 Mischungsregeln für die Parameter der Zustands- gleichung für Stoffgemische	63
5.1.1 Ermittlung der optimalen Wechselwirkungsparameter Teta und Zeta aus Phasengleichgewichten	65

5.1.2	Abhängigkeit des Wechselwirkungsparameters von der Temperatur	70
5.2	Ermittlung von Teta aus anderen Daten	72
5.2.1	Berechnung von Teta aus Löslichkeitsparametern	72
5.2.2	Bestimmung von Teta aus Exzeßgrößen	73
5.2.3	Bestimmung von Teta aus exp. Dichtemessungen	75
5.2.4	Beziehung zwischen Teta und der ^1H -NMR-Verschiebung	76
6.	<u>Anwendung der Zustandsgleichung auf schwer-flüchtige Substanzen</u>	79
6.1	Berechnete Phasengleichgewichte mit Hilfe der Parameterkorrelationen	79
6.2	Rechnerische Darstellung von Absorptionsgleichgewichten mit der vorgeschlagenen Zustandsgleichung	92
6.3	Anwendung der Zustandsgleichung auf andere Phasengleichgewichte	95
6.3.1	Gas-Gas-Gleichgewichte	95
6.3.2	Flüssig-Flüssig-Gleichgewichte	97
7.	<u>Berechnung von Phasengleichgewichten in Systemen, die assoziierende und unpolare Stoffe enthalten</u>	102
8.	<u>Diskussion</u>	110
9.	<u>Fehlerbetrachtung</u>	113
10.	<u>Verzeichnis der Abkürzungen und Symbole</u>	115
11.	<u>Literaturverzeichnis</u>	116
12.	<u>Anhang I</u> Liste der stoffspezifischen Parameter	
13.	<u>Anhang II</u> Blockdiagramme der Computerprogramme, Programm-listen	
14.	<u>Anhang III</u> Formelableitungen zur Thermodynamik	
15.	<u>Anhänge IV</u> Diagramme, Tabellen und berechnete Ergebnisse	

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wird die Darstellung von Phasengleichgewichten an Systemen mit einer überkritischen Komponente mit Hilfe von Zustandsgleichungen untersucht. Ausgehend von der Zustandsgleichung nach Redlich und Kwong wurde eine Gleichung mit 3 anpassbaren Parametern angesetzt und deren Eignung für die Berechnung von Phasengleichgewichten unter Druck geprüft.

Bei der Ausdehnung der Berechnungen auf Systeme mit schwerflüchtigen Stoffen, von denen als Reinstoffdaten meist nur einfach zu messende Daten wie Dichte und Molgewicht vorhanden sind, stößt die Ermittlung von stoffspezifischen Parametern auf Schwierigkeiten.

Eine Korrelationsmethode zur Bestimmung der stoffspezifischen Parameter der Zustandsgleichung für schwerflüchtige Stoffe aus den gemessenen Molvolumina wird beschrieben.

Mit Hilfe dieser Parameterkorrelation, die die Parameter von bekannten Stoffen homologer Reihen umfaßt, können die Parameter der schwerflüchtigen Stoffe soweit abgeschätzt werden, daß eine rechnerische Darstellung der Gleichgewichte möglich wird.

Die modifizierte Zustandsgleichung beschreibt das PVT-Verhalten unpolarer und wenig polarer Substanzen über einen weiten Temperatur- und Druckbereich (ausgenommen das kritische Gebiet) und kann wegen ihrer relativ einfachen Handhabung und Extrapolationsmöglichkeit gut für technische Anwendungen, wie z.B. Absorption von und Extraktion mit überkritischen Gasen, Phasengleichgewichte mit technisch reinen Stoffen usw. benutzt werden.

Molvolumina bis zu hohen reduzierten Drucken stimmen mit den Meßwerten gut überein.

Die vorgestellte Zustandsgleichung wurde in Hinsicht auf ihre Leistungsfähigkeit zur Berechnung von Fluidphasengleichgewichten hauptsächlich in binären Mischungen untersucht und ihre Vor- und Nachteile mit anderen Zustandsgleichungen verglichen.

In die Mischungsregel für den Attraktionsparameter geht ein Korrekturfaktor ein, der lokale Konzentrationsverschiebungen und unterschiedliche Molekülgrößen berücksichtigt.

Es besteht ein qualitativer Zusammenhang zwischen dem Wechselwirkungsparameter und der chemischen Verschiebung im NMR-Spektrum, dem technischen Löslichkeitskoeffizienten, sowie den Wilson'schen Wechselwirkungsparametern.

Die numerische Lösung der Gleichungssysteme zur Beschreibung der Phasengleichgewichte, die sich aus der Gleichheit der chemischen Potentiale in Gas- und Flüssigphase ergeben, werden erörtert.

Es konnten auch Gleichgewichte berechnet werden, deren thermodynamisches Verhalten ohne ausführliche und aufwendige Experimente nicht vorauszusagen wäre.

Eine Tabelle mit stoffspezifischen Parametern von ca. 540 Substanzen wurde zusammengestellt.

1. Einleitung

Hochverdichtete Gase können bei überkritischen Temperaturen schwerflüchtige Substanzen lösen, die bei Umgebungsdruck in der Gasphase praktisch unlöslich sind. Dabei kann im thermodynamischen Gleichgewicht die Konzentration des schwerflüchtigen Stoffes in der Gasphase oft mehrere Zehnerpotenzen über dem Wert liegen, den man unter der Annahme einer idealen Gasphase nach dem Raoult'schen Gesetz /1/ erhält.

Dieser Effekt, der auf der flüssigkeitsähnlichen Dichte hochverdichteter Gase beruht, wird in einem Trennverfahren ausgenutzt, das man als "Extraktion mit überkritischen Gasen", oder als "Fluidextraktion" oder auch einfach als Gasextraktion bezeichnet. Hierbei belädt sich ein im Kreislauf geführtes überkritisches Gas bei hohen Drucken selektiv mit den zu extrahierenden Stoffen.

Die Abscheidung kann entweder durch Entspannen des Gases oder durch Temperaturänderung erfolgen. Wenn durch Temperaturänderung eine ausreichende Regeneration des Kreislaufgases ohne Entspannung bewirkt werden soll, ist der Zusatz eines geeigneten Schleppmittels notwendig.

Die Vorteile des Trennverfahrens liegen darin, daß bei niedrigem Temperaturniveau ($T > T_{\text{crit, gas}}$) gearbeitet werden kann und stellen damit eine interessante Alternative zur Vakuumdestillation und Molekulardestillation für temperaturempfindliche Stoffe dar.

Als überkritische Gase wird die Verwendung von Methan, Äthan, Propan, Äthylen, Kohlendioxyd, Stickoxidul, Schwefeldioxyd, Ammoniak, Kältemittel (Frigene) und höhere Kohlenwasserstoffe oberhalb ihrer kritischen Temperatur vorgeschlagen.

Das Interesse an der Anwendung solcher Trennverfahren auf unterschiedlichstes Ausgangsmaterial zeigt die Zahl der Patentanmeldungen hierzu, von denen die aus neuerer Zeit in Tab. 1 zur Übersicht angegeben sind.

Tabelle 1 Übersicht über einige neuere Patente zu
Trennverfahren mit überkritischen Gasen /93/

Ausgangsmaterial		Patent	
Gewürze und Aromastoffe	Deutsch	2127611.9	1971
	Französisch	2140096	1973
	Kanadisch	989662	1976
Ölsaaten	Deutsch	2127596	1972
	Deutsch	2363418	1972
	Österreichisch	A10999	1972
	Holländisch	2707533	1972
	Holländisch	7207441	1972
Kakaobutter	Amerikanisch	3923847	1975
Tabak	Deutsch	2043537	1970
	Deutsch	2142205	1973
Kaffee	Deutsch	2005293.1	1970
	Deutsch	2106133	1972
	Deutsch	2212281	1973
	Deutsch	2357590	1975
	Deutsch	2634535	1978
Hopfen	Englisch	1388581	1972
	Kanadisch	987250	1972
	Französisch	2140097	1973
	Deutsch	2127618.6	1973
	Amerikanisch	4104409	1978
Desodorierungsprozesse	Österreichisch	A5469	1972
	Holländisch	7300796	1973
	Deutsch	2332038	1974
	Deutsch	2441152	1975
	Amerikanisch	3969382	1977

Es seien hier einige zum Patent angemeldete Verfahren aufgeführt, in denen die Gewinnung von Pflanzenfetten und -ölen /2,3/, Hopfen- und Gewürzextrakten /4/, ferner von Nikotin aus Tabak /5/ und Koffein aus Rohkaffee /6,7,8/ mit überkritischem Kohlendioxid beschrieben wird. Weitere Vorschläge beziehen sich auf den Zusatz von Schleppmitteln wie Alkohol, Aceton und andere bei der Gasextraktion /3, 7/.

Die Gasextraktionsverfahren, die sich mit der Bearbeitung von Trennproblemen in der Lebensmittelindustrie befassen, verwenden vor allem CO₂ als Extraktionsmittel, weil CO₂ leicht handhabbar und physiologisch unbedenklich ist. Gegenwärtig wird auch die Extraktion von Kohle, Ölschiefer und Teersanden mit überkritischem Toluol bzw. Benzol eingehend untersucht. /9, 10, 11, 12, 13, 14/

Die Anwendung von Trennverfahren mit überkritischen Gasen wurden in zusammenfassenden Darstellungen von Ellis /15/, Paul und Wise /16/, Peter, Brunner, Riha /17/, Pilz /18/ und Riha /19/ diskutiert. Ferner haben Zosel /20/ und Stahl, Schilz /21/ eine Reihe von Gemischen auf ihre Eignung zur Trennung mit überkritischen Gasen untersucht und Stefan, Schaber /105/ eine Methode zur Auswahl der Gase entwickelt.

Ein Nachteil der Gasextraktion besteht darin, daß sich bei den häufig erforderlichen hohen Drücken von 100 bis 500 bar trotz der guten Trennwirkung nur geringe Mengen der zu extrahierenden Stoffe in der Gasphase lösen. Man muß daher große Mengen an Kreislaufgas umwälzen, um eine nennenswerte Menge an Extrakt zu erhalten oder ein die Beladung erhöhendes geeignetes Schlepplösungsmittel zugeben.

Grundlage zum Verständnis dieses Verfahrens ist die Kenntnis der Phasengleichgewichte überkritischer Gase mit schwerflüchtigen Stoffen und deren Lösungsmittel bei hohen Drücken.

Brunner /22/ zeigte die Bedeutung der Hochdruckphasengleichgewichte mit komprimierten Gasen zur Stofftrennung auf. Zur Darstellung seiner exp. Daten verwendete er die Rechenprogramme dieser Arbeit.

Aufbauend auf den Arbeiten von Gibbs, Clausius und Maxwell ermöglichte die Arbeit von van der Waals /23/ die Abschätzung von thermodynamischen Größen mit Hilfe einer einzigen Zustandsgleichung, anwendbar für die Dampf- und Flüssigphase sowie später auch für Stoffgemische.

Nach Entwicklung vieler empirischer Zustandsgleichungen wie die BWR und Beattie-Bridgeman-Gleichung, gewinnen in letzter Zeit die kubischen Gleichungen vom v.d.Waals-Typ /24, 27, 30, 38, 45/ verstärkt an Bedeutung.

Rechnerisch betrachtet haben die kubischen Zustandsgleichungen erhebliche Vorzüge, was deren Vervollkommenung rechtfertigt.

Im allgemeinen liefern die kubischen Zustandsgleichungen gleichwertige Ergebnisse, wie komplizierte Virialgleichungen /50, 51/.

Da die Messung von Phasengleichgewichten unter Druck zeit- und kostenaufwendig ist, besteht ein großes Interesse daran, derartige Phasengleichgewichte rechnerisch darzustellen. Auf diese Weise kann die zur vollständigen Beschreibung eines Systems erforderliche Zahl von Messungen erheblich eingeschränkt werden.

Zur quantitativen rechnerischen Darstellung derartiger Phasengleichgewichte erwiesen sich bisher die Redlich-Kwong-Gleichung (RK) und verschiedene Modifikationen davon als brauchbar /24, 110, 27, 30, 34/. Diese vermag das PVT-Verhalten sowie die Dampfdruckkurve unpolarer Stoffe gut wiederzugeben. Je nach Anpassung der Parameter ist entweder die Dampfdruckkurve außerhalb des kritischen Bereiches oder aber der kritische Bereich selbst gut darstellbar. Deswegen wurden eine Reihe Modifikationen an der RK-Gleichung angebracht, um diese Mängel zu beseitigen. Mit Hilfe der modifizierten RK-Gleichung gelingt es, alle wichtigen bei hohem Druck auftretenden Phänomene zu beschreiben, beispielsweise

kritische Erscheinungen /67/, Gas-Gas-Gleichgewichte oder die Zusammensetzung der Phasen von solchen Systemen, die schwerflüchtige Substanzen enthalten /17, 34, 68/.

In der vorliegenden Arbeit sollte versucht werden, eine Methode zur Darstellung von Phasengleichgewichten, die für die Gasextraktion interessant sind zu entwickeln, dabei sollten neben den Gleichgewichtskonzentrationen auch die Enthalpien mit relativ geringem Rechenaufwand bei Vorliegen von wenig Informationsmaterial zuverlässig ermittelt werden können.

2. Phasengleichgewichte und Thermodynamik

2.1 Thermodynamische Grundlagen von Mischphasengleichgewichten

Betrachtet man 2 Phasen, die im Gleichgewicht stehen z.B. eine Flüssigkeit (Phase ') und ihren Dampf (Phase "), wie in Abb. 1 schematisch dargestellt, so ist der Zusammenhang zwischen Druck $P=P'=P''$, Temperatur $T=T'=T''$ und der Zusammensetzungen x_i' und x_i'' von Interesse.

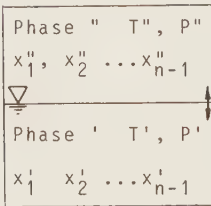


Abb. 1 Phasengleichgewicht mit x_i als Molenbruch.

Gesucht ist somit eine Funktion

$$G(T, P, x_1', x_2', \dots, x_{n-1}', x_1'', x_2'' \dots x_{n-1}'') = 0 \quad (1)$$

aus der bei vorgegebenen Werten, unter Beachtung der Phasenregel Glg. 5, die gesuchten Größen bestimmt werden können.

Wie Gibbs gezeigt hat, ist die unbekannte Funktion G die freie Enthalpie des Systems.

Die Unbekannten müssen solche Werte annehmen, daß die freie Enthalpie ein Minimum annimmt.

Glg. 1 ist formal gleichbedeutend mit den allgemeinen Bedingungen für die im Gleichgewicht stehenden Phasen:

$$T' = T'' \quad (\text{therm. Gleichgewicht}) \quad (2)$$

$$P' = P'' \quad (\text{mechanisches Gleichgewicht}) \quad (3)$$

$$\mu_i' = \mu_i'' \quad i=1, 2, 3 \dots n \quad (\text{stoffliches Gleichgewicht}) \quad (4)$$

Mit ' und '' sind die im Gleichgewicht stehenden Phasen gekennzeichnet (z.B. Gas, Flüssig)

Die Zahl der Freiheitsgrade ist

$$F = K + 2 - \Phi \quad (5)$$

Darin stellt K die Zahl der (chemisch unabhängigen) Komponenten des Systems, Φ die Zahl der Phasen dar.

Das chem. Potential μ_i kann durch verschiedene gleichwertige Definitionen ausgedrückt werden:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_j} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{S, P, n_j} = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S, V, n_j} = \left(\frac{\partial A}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_j} \quad (6)$$

Dabei ist G die Gibbsche Enthalpie, H die Enthalpie, U die innere Energie, A die Helmholtzsche Energie und alle Größen sind folgendermaßen verbunden:

$$H = U + P \cdot V \quad A = U - T \cdot S \quad G = H - T \cdot S \quad (7)$$

Diese Größen können aus Druck, Temperatur und Volumen ermittelt werden, d.h. alle Größen, die mit Hilfe einer Zustandsgleichung berechenbar sind.

Allgemein gelten die Beziehungen /1/:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_j} = \mu_i(P, T, z_i) = \mu_{oi}(P, T) + RT \cdot \ln[z_i(P, T, z_i) \cdot z_i] \quad (8)$$

$$\mu_i(P, T, z_i) = \mu_i(p_{oi}, T, z_i) + \int_{p_o}^P \bar{V}_i(P, T, z_i) dp \quad (9)$$

$$\mu_{oi}(P_1, T) = \mu_{oi}(P_o, T) + \int_{P_o}^{P_1} V_{oi}(P, T) dp \quad (10)$$

Darin bedeuten μ_i das chemische Potential

z_i den Molenbruch

γ_i den Aktivitätskoeffizienten

$\bar{V}_i$ das partielle Molvolumen der Komp. i

P, T Druck und Temperatur

Der Index o bezieht sich auf den reinen Stoff.

Die Phasengleichgewichte können ermittelt werden, wenn die Differenz ΔG der freien Enthalpie eines Stoffgemisches beim Taupunkt und Siedepunkt bekannt ist.

Für die Berechnung von ΔG ist aber schon ausreichend, wenn das Integral $\int_{P_A}^{P_B} V dp$ aus der Zustandfunktion den selben Wert ergibt, wie das Integral der wahren Zustandfunktion.

Es gilt:

$$G(V_A, P_A) - G(V_B, P_B) = \int_{P_B}^{P_A} V dp = p_A \cdot V_A - p_B \cdot V_B - \int_{V_B}^{V_A} p dV \quad (11)$$

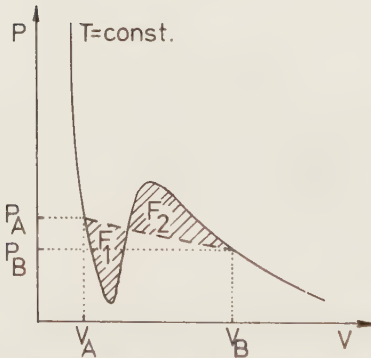


Abb. 2

Schematische Darstellung der PV-Isotherme eines Stoffgemisches (gestrichelte Linie) durchgezogene Linie:

Zustandsgleichung vom v.d.Waals-Typ

A = Siedepunkt

B = Taupunkt

Für die ausgezogene Linie in Abb. 2, die schematisch den Funktionsverlauf einer Zustandsgleichung vom v.d.Waals-Typ wiedergibt, bedeutet dies, daß die beiden schraffierten Flächen F_1 und F_2 einander gleich sein müssen (Maxwellsche Flächenbedingung /66/).

Existiert nun eine thermische Zustandsgleichung derart, daß die Zusammenhänge zwischen P , T , x_i' und x_i'' beschrieben werden können, ist eine mathematische Lösung der Glg. 1 bzw. Gl. 2-4 über die Gl. 6-10 möglich.

Die Verwendung einer thermischen Zustandsgleichung hat gegenüber anderen Methoden den Vorteil, daß die sonst schwierige Definition eines Standardzustandes für die Fugazität entfällt.

Da man zur Berechnung des chemischen Potentials, wie der Fugazität, die Zustandsgleichung $P(T, \bar{V}, x_1, \dots, x_{n-1})$ nach den Molmengen ableiten muß, wird das Ergebnis stark von der Genauigkeit der Mischungsregeln in der Zustandsgleichung beeinflusst.

Mit Integrationsumformungen (s. Anhang III) folgte aus Gl. 2-4, 8-10 eine Beziehung für die Verteilungskoeffizienten, wenn das Molvolumen eines Gemisches mit der Maxwell'schen Flächenbedingung über den Druckbereich integriert wird.

$$RT \ln \frac{x_i''}{x_i'} = \int_0^P [\bar{V}_i(x_i') - \bar{V}_i(x_i'')] dp \quad (12)$$

In Gl. 12 wird das Integral $\int_0^P \bar{V}_i dp$ benötigt.

Da die Zustandsgleichungen vom v.d. Waals-Typ explizit den Druck ergeben und die Auflösung nach dem Volumen kompliziert ist, ist die Berechnung von $\bar{V}_i = \partial V / \partial n_i$ auf direktem Weg schwierig.

$$\text{Deswegen wird die Beziehung} \quad \int_{P^+}^P \bar{V}_i dp = - \frac{V(P)}{V(P^+)} \int \bar{P}_i dV \quad (13)$$

mit $\bar{P}_i = \left(\frac{\partial \bar{P}}{\partial n_i} \right)_{V, T, n_j}$ in Gl. 12 eingesetzt. (Umformungen s. Anhang III).

Man erhält somit:

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} = \exp \left[- \frac{1}{RT} \int_{V(P^+ \rightarrow 0)}^{V(P)} (\bar{P}_i(x_i) - \bar{P}_i(y_i)) dV \right] \quad (14)$$

Mit Gl. 14 können die Gleichgewichtskonzentrationen koexistierender Phasen berechnet werden.

Enthalpien ergeben sich aus einer thermischen Zustandsgleichung wie folgt:

$$\bar{H}(T, P, x_1, x_2, \dots, x_{K-1}) = \sum_1^K x_K H_{OK}(T, P=0) + \int_0^P \left(\frac{\partial \bar{H}}{\partial P} \right)_{T, x_j} dP \quad (15)$$

$$\text{mit } \int_0^P \left(\frac{\partial \bar{H}}{\partial P} \right)_{T, x_j} dP = - \int_{\bar{V}}^{\infty} \left[T \left(\frac{\partial \bar{P}}{\partial T} \right)_{V, x_j} - \bar{P} \right] d\bar{V} + P\bar{V} - RT \quad (16)$$

und den molaren Enthalpien $H_{OK}(T, P=0)$ der reinen Komponenten im idealen Gaszustand.

Die Verdampfungsenthalpie ist die Differenz zwischen den Enthalpien eines Stoffes im Dampf und in der Flüssigkeit:

$$\Delta H_v = H'' - H' = \int_{V'}^{V''} \left[T \cdot \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{V, x_j} - P \right] dV + d(PV) \quad (17)$$

2.2 Die Darstellung von Phasengleichgewichten mit Hilfe von Zustandsgleichungen

Die Methoden der quantitativen Beschreibung von Phasengleichgewichten können in 2 Gruppen unterteilt werden:

- a) Methoden, denen das nach Lewis modifizierte Raoult'sche Gesetz zugrunde liegt
- b) Methoden, auf Basis thermischer Zustandsgleichungen, die zur Beschreibung von Gas- und Flüssigphase geeignet sind und über das Zweiphasengebiet integriert werden.

Bei dem auf dem Raoult'schen Gesetz beruhenden Berechnungsmethoden, die das reale Gasverhalten berücksichtigen, werden die Fugazitäten unter Verwendung der Daten reiner Stoffe ohne Berücksichtigung von Wechselwirkungseffekten ermittelt. Die Arbeiten von Lewis (1923, 1932, 1933) und Brown (1932) zur Berechnung von Phasengleichgewichten befassen sich nur mit Berechnungen bei mäßigen Drücken. Für Mischungen wird die Fugazität jeder Komponente mit ihrem Molenbruch anteilmäßig eingesetzt. Nichtideales Verhalten in beiden Phasen wurde u.a. von Chao, Seader /58/ berücksichtigt. Nach dieser Methode, die als erste programmierbare (anstelle graphischer) und verallgemeinerte K-Wertberechnungen zuließ, werden die Eigenschaften der Gasphase mit der Zustandsgleichung von Redlich und Kwong /24/, die der flüssigen Phase mit Hilfe der Theorie der regulären Lösungen nach Scott und Hildebrand /59/ berechnet. Der Anwendungsbereich des Verfahrens beschränkt sich auf Kohlen-Wasserstoffe mit bis zu 10 Kohlenstoffatomen und einige leichte Gase.

Schon van der Waals /23/ zeigte, daß Phasengleichgewichte mit Hilfe einer zweiparametrischen Zustandsgleichung, die für Mischungen in der Gas- und Flüssigphase anwendbar ist, berechnet werden können.

Van Laar /57/ untersuchte bereits alle wichtigen Methoden, die heute zur rechnerischen Darstellung von Phasengleichgewichten praktische Bedeutung erlangt haben, wie Lösungsmodelle zur Ermittlung von Aktivitätskoeffizienten, Anwendung einer thermischen Zustandsgleichung zur Darstellung des Zweiphasengebietes und die Anwendung des Korrespondenzprinzips.

Eine Zustandsgleichung soll

- a) das P - T -Verhalten der gasförmigen und flüssigen Phasen reiner Stoffe und Mischungen beschreiben,
- b) die thermodynamischen Eigenschaften beider Phasen für reine Fluide und Mischungen aus wenigen exp. Daten beschreiben können,
- c) Phasengleichgewichte für höhere Drücke voraussagen können und
- d) die Parameter sollen auf wenig vermessene Stoffe und Stoffgemische extrapolierbar sein.

Am einfachsten Fall eines Dampf-Flüssig-Phasendiagrammes sei in Abb. 3 der Zusammenhang zwischen den Größen Druck P , Temperatur T , und Konzentration x schematisch dargestellt.

Bei den Zustandsgleichungen unterscheidet man zwei Klassen:

- a) Volumenexplizite Zustandsgleichungen, bei denen das Molvolumen V eine explizite Funktion der unabhängigen Variablen Temperatur T und Druck P und der Zusammensetzung z ist
$$V = V(P, T, z)$$
- b) Druckexplizite Zustandsgleichungen, bei denen der Druck P eine explizite Funktion der unabhängigen Variablen Temperatur, Molvolumen und der Zusammensetzung ist
$$P = P(T, V, z)$$

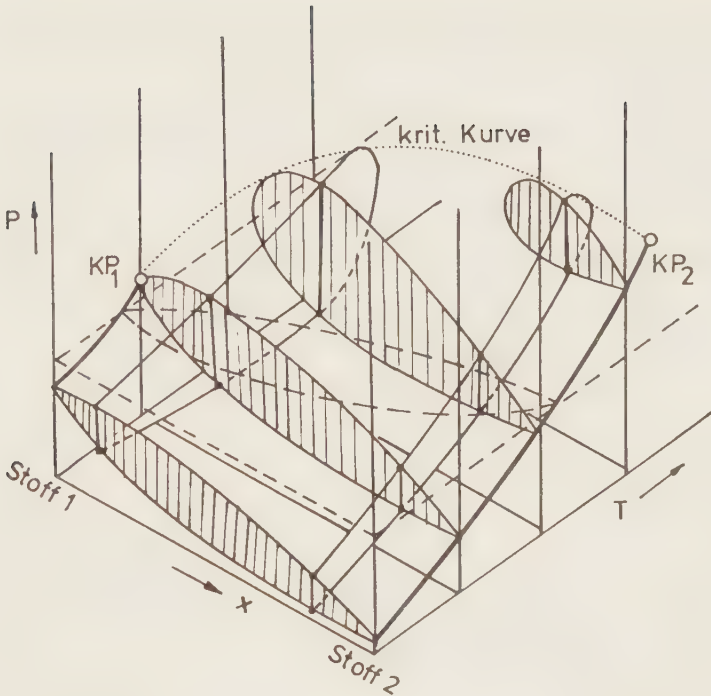


Abb. 3 Dampf-Flüssig-Phasendiagramm in P, T, x -Darstellung mit Dampfdruckkurve der reinen Stoffe, 4 Isothermen, einer isobaren Gleichgewichtskurve und 2 Schnitten konstanter Konzentration.

Die Zustandsgleichung von Redlich und Kwong /24/ ist überraschend leistungsfähig, obwohl sie nur 2 stoffspezifische Parameter enthält. Ihre guten Korrelationseigenschaften und die Möglichkeit der Parameterverallgemeinerung, verbunden mit einfacher Handhabung machen die Gleichung sehr attraktiv. Da eine kubische Zustandsgleichung mit 2 Parametern nicht imstande ist, das gesamte PVT-Verhalten über weite Bereiche zuverlässig darzustellen, wurden zahlreiche Versuche gemacht, durch

Modifikationen den Gültigkeitsbereich der kubischen Zustandsgleichung vom van-der-Waals-Typ zu erweitern.

Als kubische Zustandsgleichung vom van-der-Waals-Typ werden hier Gleichungen der allgemeinen Form $P = RT/(V-b) - a(T)/g(V,b)$ bezeichnet.

Die Modifikationen können in drei Gruppen eingeteilt werden:

1. Modifikation der Form der Zustandsgleichung
2. Methode der Parameterbestimmung
3. Modifikation der Mischungsregeln

3. Kubische Zustandsgleichungen vom van-der-Waals-Typ

Unter Zustandsgleichungen vom v.d.Waals-Typ sollen hier alle Zustandsgleichungen verstanden werden, die den Repulsionsterm nach v.d.Waals enthalten: $RT/(V-b)$

3.1 Übersicht über bisherige Modifikationen

In der Literatur werden folgende kubische Zustandsgleichungen vom van der Waals-Typ vorgeschlagen und untersucht:

1. van der Waals /23/

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a^+(T)}{V^2} \quad a^+(T) = A \cdot T_r^0 = a \quad (18)$$

$$a_c = 0,422 \cdot R^2 \cdot T_c / PC$$

$$b_c = 0,125 \cdot R \cdot T_c / PC$$

2. Berthelot /60/

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a^+(T)}{V^2} \quad a^+(T) = A \cdot T_r^{-1} = \frac{a}{T} \quad (19)$$

$$a_c = 0,4116 \cdot R^2 \cdot T_c^3 / PC$$

$$b_c = 0,0686 \cdot R \cdot T_c / PC$$

3. Redlich, Kwong /24/

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a^+(T)}{V(V+b)} \quad a^+(T) = A \cdot T_r^{-0,5} = \frac{a}{\sqrt{T}} \quad (20)$$

$$a_c = 0,4278 \cdot R^2 \cdot T_c^{2,5} / PC$$

$$b_c = 0,0867 \cdot R \cdot T_c / PC$$

4. diese Arbeit

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a^+(T)}{V(V+b)} \quad a^+(T) = A \cdot T_r^\alpha = a \cdot T^\alpha \quad (21)$$

$$a_c = 0,42747 \cdot R^2 \cdot T_c^2 - \alpha / PC$$

$$b_c = 0,08664 \cdot R \cdot T_c / PC$$

5. Soave /27/

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a^+(T)}{V(V+b)}$$

$$a^+(T) = a_c (1 + M(\omega) (1 - \sqrt{T_r}))^2 \quad (22)$$

$$M(\omega) = 0,480 + 1,574 \cdot \omega - 0,176 \cdot \omega^2 \quad [1972]$$

$$M(\omega) = 0,47979 + 1,576 \cdot \omega - 0,1925 \cdot \omega^2 + 0,025 \omega^3 \quad [1979]$$

$$M(\omega) = 0,48508 + 1,55171 \cdot \omega - 0,15613 \cdot \omega^2 \quad /43/$$

a_c und b_c wie RK

6. Peng Robinson /40/

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a^+(T)}{V(V+b)+b(V-b)}$$

$$a^+(T) = a_c (1 + N(\omega) (1 - \sqrt{T_r}))^2 \quad (23)$$

$$N(\omega) = 0,37464 + 1,54226 \cdot \omega - 0,26992 \cdot \omega^2$$

$$a_c = 0,45724 \cdot R^2 \cdot TC^2 / PC$$

$$b_c = 0,07780 \cdot R \cdot TC / PC$$

7. Schmidt Wenzel /44/

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a^+(T)}{V^2 + ubV + wb^2}$$

$$a^+(T) = a_c (1 + B(\omega, T_r) (1 - \sqrt{T_r}))^2 \quad (24)$$

$$B(\omega, T_r) = 0,465 + 1,347 \cdot \omega - 0,528 \cdot \omega^2 \quad \text{für } T_r \geq 1$$

$$B(\omega, T_r) = B(\omega, T_r > 1) + f(B(\omega, T_r), T_r) \quad \text{für } T_r < 1$$

$$u+w=1 \quad w=-3\omega$$

$$a_c = \Omega_a(\omega) \cdot R^2 \cdot TC^2 / PC$$

$$b_c = \Omega_b(\omega) \cdot R \cdot TC / PC$$

8. Harmens Knapp /45/

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a^+(T)}{V^2 + ubv + wb^2}$$

$$a^+(T) = a_c \cdot Q(\omega, T_r) \quad (25)$$

$$Q(\omega, T_r) = (1 + A(1 - \sqrt{T_r}) - B(1 - \sqrt{T_r}))^2 \quad \text{für } T_r < 1$$

$$A = 0,41311 + 1,14657 \cdot \omega, \quad B = 0,0118 \quad \text{für } \omega < 0,2; \quad T_r < 1$$

$$A = 0,5 + 0,27767 \cdot \omega + 2,17225 \cdot \omega^2 \quad \omega \leq 0,2; \quad T_r \leq 1$$

$$B = -0,022 + 0,338 \cdot \omega - 0,845 \cdot \omega^2$$

$$u+w=1 \quad w=f(\omega)$$

$$a_c = \Omega_a(\omega) \cdot R^2 \cdot TC^2 / PC$$

$$b_c = \Omega_b(\omega) \cdot R \cdot TC / PC$$

Im Anschluß an Redlich-Kwong Gl. 21 wird bei der Modifikation im Nenner des Attraktionstermes das Auftreten des Kovolumens b beibehalten.

Die Temperaturabhängigkeit des Attraktionsparameters wird als Funktion der reduzierten Temperatur angesetzt.

In den Ansätzen Gl. 4, 6, 18-21 tritt die krit. Temperatur jedoch nicht explizit auf und ist in dem empirischen Attraktionsparameter enthalten.

Die Brauchbarkeit der Zustandsgleichungen 18-21 hängt von der richtigen Wahl der Stoffspezifischen Parameter ab.

Die in Hinsicht auf die Temperaturabhängigkeit des Attraktionsparameters komplizierten Gleichungen 22-25 sind nicht über den gesamten Temperaturbereich mit der gewünschten Genauigkeit anwendbar.

Deshalb schlagen die betreffenden Autoren für den Temperaturbereich oberhalb und unterhalb der krit. Temperatur verschiedene Funktionen vor.

In den Fällen, in denen die red. Temperatur explizit auftritt, wird die Kenntnis der krit. Temperatur eines Stoffes notwendig. Das verursacht bei der Anwendung auf Systeme mit schwerflüchtigen organischen Substanzen Schwierigkeiten, weil kritische Temperaturen für solche Stoffe wegen des thermischen Zerfalls der betreffenden Verbindungen der Messung nicht zugänglich sind. Neuerdings werden deshalb Versuche gemacht, die krit. Temperatur aus Dampfdruckdaten und anderen Werten zu extrapolieren und so den Mangel zu beseitigen /61, 97, 98/ bzw. mit Hilfe von ausgewählten Bezugstoffen Korrelationen für Parameter anzugeben /69/.

Im Idealfall soll eine Zustandsgleichung folgende Bedingungen erfüllen:

- a) die druckgerechte Wiedergabe der molaren Volumina in beiden Phasen

- b) die thermodynamische Gleichgewichtsbedingungen (Maxwell-Kriterium) für den Dampfdruck
- c) die Wiedergabe des kritischen Punktes (2 Bedingungen).

Eine 2-parametrische Zustandsgleichung kann mathematisch nicht gleichzeitig die Bedingungen a-c (=4 Glg.) erfüllen. Meist werden die Bedingungen a + b, bzw. b + c erfüllt. Die Bedingung a) oft in Hinsicht auf das Gasvolumen.

Daher haben die einzelnen Zustandsgleichungen bei der Beschreibung bestimmter thermodynamischer Daten ihre beste Brauchbarkeit, während sie bei anderen Daten weniger gute Ergebnisse liefern.

In Tab. 2 ist eine Übersicht über die wichtigsten in der Literatur vorgeschlagenen Ermittlungsmethoden für die Parameter von Zustandsgleichungen (bis max. 4 Parameter) gegeben.

Als Zustandsgleichung vom RK-Typ wird hier die Gleichung der allgemeinen Form $P = RT/(V-b) - a(T)/g(V,b)$ bezeichnet.

Tab. 2 zeigt, daß es bei 2 oder 3 anpaßbaren Parametern eine Vielfalt von Anpassungsbedingungen und Kombinationen davon mit unterschiedlichen Temperaturfunktionen der Parameter geben kann. Eine ausführlichere Besprechung erfolgt später (Kap.5).

A u t o r	Lit.	angepaßte Parameter	Anpassungsbedingungen	damit erhaltene Größen	A n m e r k u n g e n
Redlich, Kwong 1949	24	a, b	P_c, T_c	VG, VL	$\Omega_a = 0,4278$, $\Omega_b = 0,08478$; a und b sind konstant
son 1964, 1966	25 26	a	$f_{ber}^G = f_{exp}^G$	VG, VL	$\Omega_b = 0,0876$; f_{exp}^G aus den verallgemeinerten Fugazitätstabellen entnommen; a wird verallgemeinert als $F(b, \omega, T_r)$
son, Jacoby 1965	47	a, b	$Z_{ber} = Z_{exp}$	f^L, f^G	linearer Temp.ansatz der Parameter a, b, wenn an Z angepaßt wird
eh, Prausnitz 1967	28	a^L, b^L a^G, b^G	$V_{ber}^L = V_{exp}^L$ $V_{ber}^G = V_{exp}^G$	$f_{ber}^L = f_{ber}^G$	die temperaturabhängigen Parameter werden für die Sättigungsvolumina zwischen normalem Siedepunkt und kritischem Punkt optimiert.
fe, Zudkevitch 1970	30	a, b	$V_{ber}^L = V_{exp}^L$ $f_{ber}^L = f_{exp}^L$ $f_{ber}^G = f_{exp}^G$	VG	f_{exp}^L aus verallgemeinerten Tabellen entnommen
fe et al. 1970 ang, Lu 1970	30 31	a, b	$V_{ber}^L = V_{exp}^L$ $f_{ber}^G = f_{exp}^G$ $f_{ber}^L = f_{exp}^L$	VG	a und b aus Flüssigsättigungsdaten auch für die Gasphase benutzt verwendet BWR-Glg. für die Flüssigkeit, die RK-Glg. für die Gasphase
l, Hall 1970	32	$a/a_{crit.}$ $b/b_{crit.}$	Optimierung der gesamten Isothermen	VG, VL $f_{ber}^L = f_{ber}^G$	die reduzierten Parameter werden verallgemeinert angegeben
nzl, Peter 1970/71	33	a, b	$V_{ber}^L = V_{exp}^L$ $f_{ber}^G = f_{exp}^G$ $f_{ber}^L = f_{exp}^L$	VG	Parameter sind an Flüssigdichte und Dampfdruck bei Systemtemperatur angepaßt, Mischungsregeln wie Redlich, Kwong und Joffe, Zudkevitch

Lit.	angepaßte Parameter	Anpassungsbedingungen	damit erhaltene Größen	A n m e r k u n g e n	
1972	27	$f_{\text{ber}}^L = f_{\text{PC, TC, TS}}^G$	VG, VL	$\Omega_b = 0,08664$, $a(T) = a \cdot \beta(T_r^{\Omega_b})$ wird verallgemeinert mit dem Pitzerschen Faktor ω ; Mischungsregeln mit krit. Temperaturen für a	
ron et al. 1973	35	Optimierung der gesamten Isotherme	VG, VL $f^L = f^G$	Verallgemeinerung, Ω_a, Ω_b als Polynom der reduzierten Temperatur	
a 1975	36	$f_{\text{ber}}^L = f_{\text{ber}}^G$	VG, VL	a und b = f(T)	
ns 1975	37	$v_{\text{ber}}^L = v_{\text{ber}}^{\text{exp}}$ $f_{\text{ber}}^G = f_{\text{ber}}^L$	VG	f^L, f^G wurden den verallgemeinerten Tabellen entnommen und mit P_{red} und ω korreliert	
et, Behar 1976	39	Isotherme $v_{\text{ber}}^L = v_{\text{ber}}^{\text{exp}}$ $v_{\text{ber}}^G = v_{\text{ber}}^{\text{exp}}$	$f^L = f^G$	a/b und b als Funktionen der reduzierten Temperatur und ω	
er et al. 1976	34	$v_{\text{ber}}^L = v_{\text{ber}}^{\text{exp}}$ $f_{\text{ber}}^G = f_{\text{ber}}^L$ $H_{\text{v, ber}} = H_{\text{v, exp}}$	VG	a, b sind unabhängig von der Temperatur. Die Parameter werden verallgemeinert mit dem Molvolumen der Flüssigkeit korreliert und können auch für Stoffgemische ermittelt werden.	
mann, Prausnitz 1976	46	$Z_{\text{C, ber}} = Z_{\text{C, exp}} + 0,04$	f^L, f^G	für assoziierende Stoffe	
r 1976	49	$Z_{\text{C}}, P_{\text{C}}, T_{\text{C}}, \omega$ Parachor $\bar{P}$	VG, VL	alle Parameter sind als Funktion der Temperatur angesetzt	
, McAuliffe 1976	65	$T_{\text{C}}, P_{\text{C}}, v_{\text{exp}}^L, \omega$	VG	$a = f(T_r, \omega)$	

tor	Lit.	angepaßte Parameter	Anpassungsbedingungen	damit erhaltene Größen	Anmerkungen
am et al. 1977	41	a, b	$V_{ber}^L = V_{exp}^L$ $f_{ber}^G = f_{ber}^L$	VG	a, b werden verallgemeinert als Polynom der reduzierten Temperatur angesetzt
J, Robinson 1977	40	$\beta(T_p, \omega)$	$f_{ber}^L = f_{ber}^G$	VG, VL	$a = f(T_p, \omega)$; $b = \text{const.}$
ze, Chevalier 1978	48	a, b, c	P_c, T_c, V_c	$f_{ber}^L = f_{ber}^G$ VG, VL	$Z_c = f(T_p, \omega)$ wird als unstetige Kurve in 4 Bereiche der red. Temp. unterteilt; alle Parameter sind eine Funktion der Temperatur
midt, Wenzel 1979	44	$\beta(T_p, \omega)$	$f_{ber}^L = f_{ber}^G$ $Z_c = f(\omega)$	VG, VL	bessere Darstellung des Flüssigvol. gegenüber Soave und Peng, Robinson; verallg. Ansatz, aufgeteilt in $T_p < 1$ und $T_p > 1$
ens, Knapp 1979	45	$\rho(T_p, \omega)$	$f_{ber}^L = f_{ber}^G$ $Z_c = f(\omega)$	VG, VL	ähnlich wie Schmidt, Wenzel; verallg. Ansatz, aufgeteilt in mehrere Temperatur- und ω -Bereiche

Änderungen:

Parameter der Zust.Glg.
Molvolumina
kritische Daten
Acentric-Faktor
Fugazität
Verdampfungsenthalpie

Indices:

$_{ber}$ berechnet
 $_{exp}$ experimentell
 $_r$ reduzierte Werte

Superskripts:

$_L$ Flüssigphase
 $_G$ Gasphase

3.2. Ermittlung der stoffspezifischen Parameter des Ansatzes nach RK

3.2.1 Ansatz für die Temperaturabhängigkeit des Parameters 'a'

Bei dem Versuch, die Dampfdruckkurve von organischen Verbindungen mit Hilfe der von RK vorgeschlagenen Gleichung mit den Parametern $a=0,4278 \cdot R^2 \cdot T_c^{2,5}/P_c$ und $b=0,0867 \cdot R \cdot T_c/P_c$ darzustellen zeigt sich, daß die Temperaturabhängigkeit des Attraktionsparameters $a^+ = aT^{-0,5}$ einer Verbesserung bedarf. Werden die Parameter der RK-Gleichung an den Dampfdruck und das Flüssigvolumen des reinen Stoffes angepaßt, so wird z.B. die Verdampfungsenthalpie unbefriedigend wiedergegeben. Entsprechend werden bei Anpassung der Parameter an die Verdampfungsenthalpie und das Flüssigkeitsvolumen teilweise größere Differenzen zwischen berechneten und experimentellen Dampfdrücken erhalten.

In Abb. 4 sind für die Gruppe der Alkane die Parameter a und b der RK-Gleichung (Glg. 20), die einerseits an Verdampfungsenthalpie und Flüssigkeitsvolumen, andererseits an Dampfdruck und Flüssigkeitsvolumen angepaßt wurden, in Abhängigkeit von der Zahl der Kohlenstoffatome im Molekül aufgetragen.

Beide Verfahren ergeben praktisch die selben Werte für das Kovolumen b. Dagegen werden für den Attraktionsparameter a verschiedene Werte erhalten. Nur für Butan (C_4H_{10}) sind die nach beiden Anpassungsmethode erhaltenen a-Werte gleich. Läßt man die Temperaturabhängigkeit der Konstanten für die Molekularattraktion a^+ offen und ermittelt die Parameter a^+, b durch Anpassung an das Flüssigkeitsvolumen und den Dampfdruck, so werden für jede Temperatur verschiedene Werte erhalten.

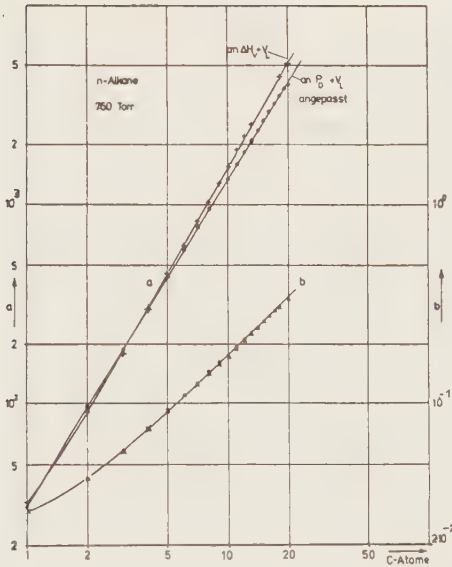


Abb.4 Parameter a , b der RK-Gleichung (20) mit Anpassungsdaten bei 1,013 bar für Alkane

Werden die Logarithmen der unter Vorgabe eines bestimmten b -Wertes ermittelten Attraktionsparameters als Funktion der Temperatur aufgetragen, ergibt sich ein linearer Zusammenhang. In Abb. 5 sind für einige Kohlenwasserstoffe die Ergebnisse aufgetragen. Wegen des logarithmischen Maßstabes sind die unterschiedlichen Steigungen kaum zu erkennen. Die mit α bezeichneten Steigungen sind nachstehend aufgeführt.

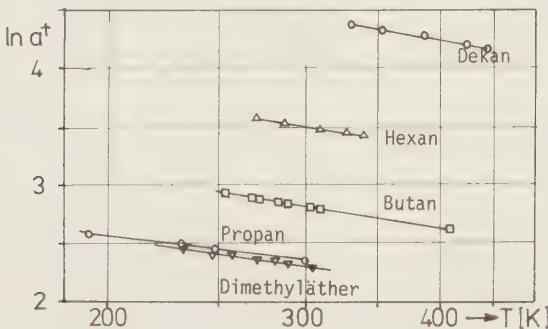


Abb.5 Temperaturabhängigkeit des Parameters $a^+(T)$

Propan	$\alpha = -0,42$
DME	$\alpha = -0,48$
Butan	$\alpha = -0,52$
Hexan	$\alpha = -0,58$
Decan	$\alpha = -0,74$

Aus dem linearen Verlauf zeigt sich, daß ein Potenzansatz der Form $\ln(a^+(T)) = \alpha \cdot \ln(T) + \ln a$

$$\text{bzw. } a^+(T) = a \cdot T^\alpha \quad (26)$$

sinnvoll ist.

Darin sind a und α stoffspezifische Größen, die vom Molgewicht und vom Dampfdruck abhängen.

Damit wird folgende Modifikation der Zustandsgleichung nahegelegt:

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a^+(T)}{V(V+b)} \quad \text{mit } a^+(T) = A \cdot \left(\frac{T}{T_c}\right)^\alpha = a \cdot T^\alpha \quad (21)$$

Am kritischen Punkt wird mit $\left(\frac{dp}{dV}\right)_T = 0$; $\left(\frac{d^2p}{dV^2}\right)_T = 0$

$$a_c = 0,42747 \cdot \frac{R^2 \cdot T_c^2 - \alpha}{P_c} \quad (27)$$

$$b_c = 0,08664 \cdot \frac{R \cdot T_c}{P_c} \quad (28)$$

Da die krit. Temperatur und α stoffspezifische Konstanten sind, kann der Ausdruck (A/T_c^α) in einer neuen Konstante a zusammengezogen werden (Dimension $l^2 \text{ bar/mol}^2$).

Dieser Parameter a wird direkt aus den experimentellen Daten ermittelt, so daß T_c und P_c nicht benötigt wird.

3.2.2 Stoffspezifische Parameter für homologe Reihen.

Berechnet man für die Stoffgruppe der Alkane die RK-Parameter nach Glg. 21, so ergibt sich die in Abb. 6 aufgetragene Abhängigkeit von a über der Zahl der Kohlenstoffatome. Die vorstehenden Berechnungen zeigen, daß der Ansatz für die Temperaturabhängigkeit des Attraktionsparameters $a^+(T) = aT^\alpha$ nach Redlich-Kwong mit $\alpha = -0,5$ eigentlich nur für Butan (C_4H_{10}) richtig ist, für alle anderen Alkan-KW ist er teilweise erheblich verschieden und läßt sich mit dem variablen Exponenten α recht gut darstellen.

Wie später gezeigt, ist es damit auch möglich, die in Abb. 4 aufgetragenen zwei Kurvenzüge für den Parameter a (je nach Anpassung) in eine einzige Linie zu überführen.

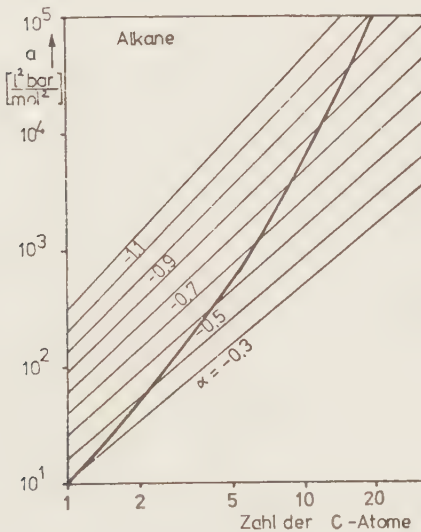


Abb. 6
Die Beziehungen zwischen a und α in Abhängigkeit von der Zahl der Kohlenstoffatome am Beispiel der homologen Alkanreihe.

Die hier vorgeschlagene Zustandsgleichung unterscheidet sich auf den ersten Blick, außer der variablen Temperaturabhängigkeit von a^+ , nicht von der RK-Gleichung.

Die wesentlichen Unterschiede liegen außer in der Temperaturabhängigkeit des Attraktionsparameters in der Art der Parameteranpassung und damit in der Wiedergabe der Zustandsgrößen P, V, T, H .

Hierbei zeigt sich, daß der Parameter b im wesentlichen vom Flüssigvolumen bestimmt wird, (wegen des Repulsionstermes $RT/(V-b)$), der Parameter a vom Dampfdruck und dessen Temperaturabhängigkeit α von der Verdampfungsenthalpie bzw. der Steigung der Dampfdruckkurve (wegen dp/dT).

In die Gleichung der Verdampfungsenthalpie geht der Parameter α unmittelbar ein:

$$H'' - H' = (1 - \alpha) \cdot \frac{a^+}{b} \cdot \ln \left(\frac{V''}{V'' + b} \cdot \frac{V' + b}{V' - b} \right) + p \cdot (V'' - V') \quad (29)$$

Die hierfür benötigten Gleichungen und Ableitungen sind im Anhang III gegeben.

3.3 Ermittlung der Parameter der vorgeschlagenen Gleichung (21) für reine Stoffe

3.3.1 Methodik der Parameterermittlung am Beispiel von Benzol

Am Beispiel Benzol möge die Methodik der Parameterermittlung gezeigt werden.

Eine Reihe der angegebenen kubischen Gleichungen, wie z.B. von Soave, Harmens, Knapp, Schmidt, Wenzel u.a. vorgeschlagen, gehen bei der Parametermittlung von den kritischen Daten bzw. dem Acentric-Faktor ω aus. Bei Verwendung der experimentellen Grenzwerte führt dies zu Unterschieden in den berechneten Dampfdrücken und Molvolumina ($>10-20\%$ /71/). Eine genauere Eingrenzung des Schwankungsbereiches ist nur mit Kenntnis einer größeren Zahl von experimentellen Werten der Dampfdrücke möglich.

Für Benzol schwanken die Angaben /128, 119, 120/ der kritischen Temperatur zwischen 562,6 und 563,16 K ($=0,09\%$) und für den kritischen Druck von 49,23 bar bis 50,5 bar ($=4,6\%$).

Damit ist die Schwankungsbreite der Parameter der Gleichungen 20, 22, 23 aus den kritischen Daten für

$a(T_c, P_c)$ im Bereich von 22,03 bis 19,68 $l^2 \text{ bar/mol}^2$ ($\approx 12\%$)
und für

$b(T_c, P_c)$ im Bereich von 0,0858 bis 0,0818 l/mol ($=5\%$)

Die Schwankungsbreite ist in Abb. 7 als schraffierter Bereich eingetragen.

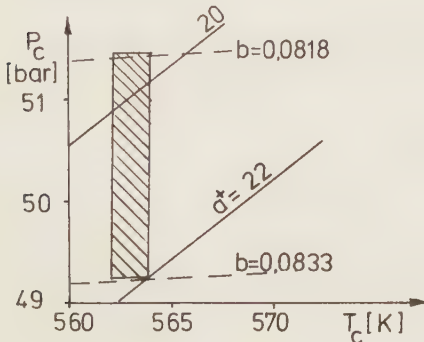


Abb. 7 Auswirkungen der Unsicherheit der exp.krit. Daten auf die Parameterermittlung der RK-Gleichung für Benzol.

Unter Verwendung der in den Dampftafeln von Berghoff /120/ und Vargaftik /119/ angegebenen Daten wurden die Koeffizienten $a(T)$ und b der Gleichung 21 für Benzol ermittelt. Die für jeden experimentellen Punkt berechneten Parameter a^+ sind in den Abbildungen 8,9 als Funktion der Temperatur aufgetragen.

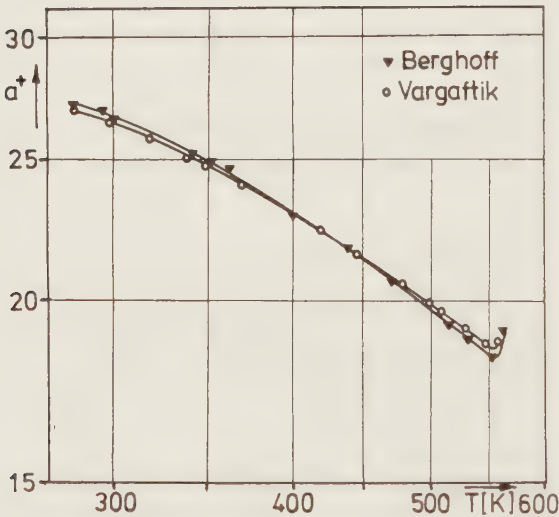


Abb. 8 Attraktionsparameter a^+ für Benzol nach (Berghoff /120/ Vargaftik /119/) als Funktion der Temperatur

In Abb. 9, ist die Temperaturabhängigkeit von b für Benzol vom Schmelzpunkt bis zum kritischen Punkt für beide Datenquellen aufgetragen. Der ermittelte Parameter b ändert sich über einen weiten Temperaturbereich relativ wenig, dafür aber stärker im kritischen Gebiet. Mit Rücksicht auf die Einflüsse, die aus den unterschiedlichen Datenquellen resultieren (Abweichungen vom flüssigen exp. Molvolumen von ca. 1,5%), dürfte die Annahme eines konstanten b -Wertes in erster Näherung rechtfertigen.

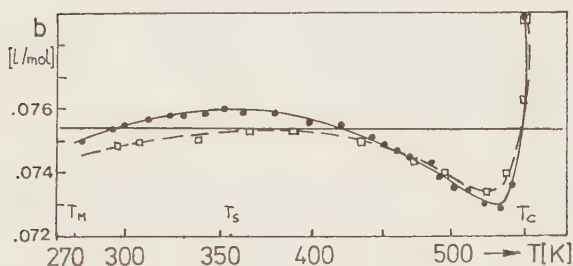


Abb. 9 Abhängigkeit des Parameters b für Benzol bei Anpassung an Dampfdruck und Flüssigvolumen (Berghoff•, Vargaftik◻) Konstanter Wert: aus Anpassung an 2 verschiedene Dampfdrucke und Flüssigvolumen bei anderer Temperatur erhalten /120/

Um die gegenseitige Beeinflussung der Parameter a und b klarer herauszustellen, wurden jeweils für verschiedene konstant gehaltene b -Werte die Attraktionsparameter als Funktion der Temperatur ermittelt. Die Ergebnisse dieser Rechnungen sind in Abb. 10 dargestellt.

Nur für den Fall, daß etwa der maximale b -Wert nach Abb. 9 eingesetzt wird, erhält man einen linearen Zusammenhang zwischen Logarithmus a^+ und Logarithmus (T) d.h. der logarithmische Ansatz für die Temperaturabhängigkeit des Attraktionsparameters ist nur erfüllt, wenn der richtige b -Wert gewählt wurde.

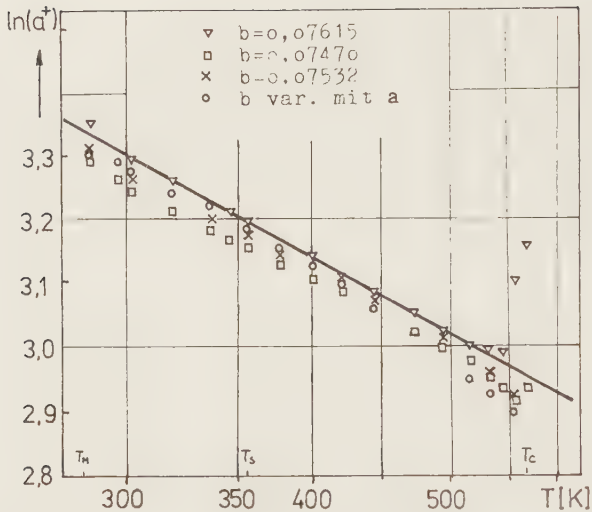


Abb. 10 Abhängigkeit des Attraktionsparameters a^* für Benzol von der Temperatur für verschiedene b -Werte mit Daten aus (Berghoff /120/).

Der richtige b -Wert kann am einfachsten dadurch ermittelt werden, daß man vom Flüssigvolumen unterhalb des Siedepunktes bei der Parameteranpassung ausgeht.

Bei Stoffen, deren kritische Temperatur kleiner 323 K liegt, muß der richtige b -Wert durch ein Auswahlverfahren -wie oben beschrieben- erfolgen.

Für die aus beiden Datensätzen ermittelten optimalen b -Werte wurden die a -Werte errechnet und in Abb. 11 als Funktion der Temperatur aufgetragen. Man sieht, daß die Übereinstimmung befriedigend ist.

Eine lineare Regression ergibt für die Daten aus Berghoff /120/ entsprechend dem Ansatz $\ln a^+ = \alpha \cdot \ln(T) + \ln(a)$

$$\ln(a^+) = -0,57586 \cdot \ln(T) + 6,56456 \quad (30)$$

mit einem Korrelationskoeffizienten von $r=0,99717$ und 21 Stützpunkten und für die Daten aus Vargaftik /119/

$\ln(a^+) = -0,60336 \cdot \ln(T) + 6,72806$ mit $r=0,99673$ (30b) und 18 Stützpunkten.

Damit ist gezeigt, daß ein Ansatz gemäß Glg. 26 als Zustandsgleichung z.B. für Benzol geeignet ist.

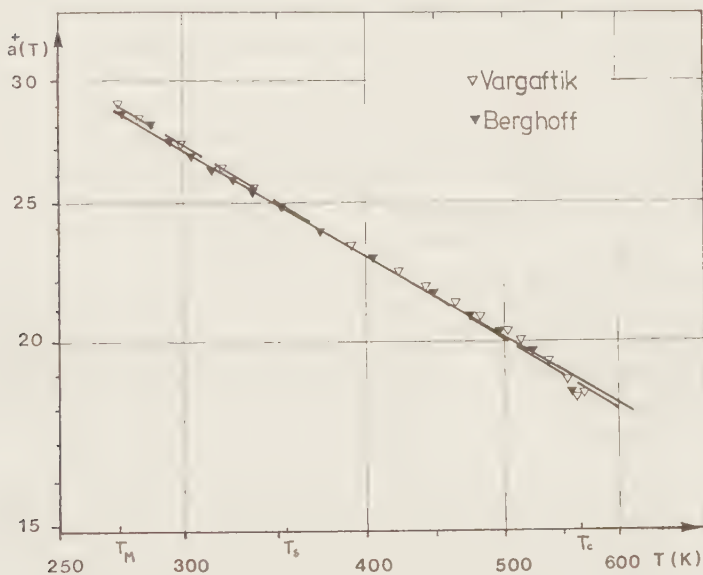


Abb. 1 Parameter a^+ für Benzol als Funktion der Temperatur bei konstantem b

▽ für Daten aus /119/ $b=0,07532$ l/mol

▼ für Daten aus /120/ $b=0,07583$ l/mol

Die leicht unterschiedliche Temperaturabhängigkeit ist auf die verschiedenen Reinstoffdaten zurückzuführen.

3.3.2 Darstellung der PVT-Daten mit der vorgeschlagenen Gleichung und Vergleich mit anderen Zustandsgleichungen

Die Unterschiede in den Angaben von Berghoff und Vargaftik /120, 119/ schlagen sich in einer Differenz in α und a nieder. Im Vergleich dazu sind die Unterschiede im Kovolumen b gering. Abgesehen von der Verdampfungsenthalpie haben die Unterschiede in den ermittelten Reinstoffparametern auf die Berechnung von Phasengleichgewichten erfahrungsgemäß keinen größeren Einfluß.

Mit beiden Parametersätzen für Benzol wurden der Dampfdruck, das Flüssigvolumen und die Verdampfungsenthalpie berechnet und die prozentuale Abweichung der errechneten Werte vom exp. Wert als Funktion der reduzierten Temperatur aufgetragen.

Wie aus Abb. 12 zu sehen ist, ist die Übereinstimmung in den Dampfdrücken zwischen der Siedetemperatur und der reduzierten Temperatur 0,9 befriedigend. Unterhalb der Siedetemperatur steigt der Fehler mit fallendem Dampfdruck an. Bei 0,06 bar Dampfdruck beträgt die Abweichung max. etwa 20%.

Zum Vergleich sind die mit einer anderen Zustandsgleichung Glg. 24 berechneten Abweichungen eingetragen, die im kritischen Gebiet wegen Anpassung an die krit. Daten beim Dampfdruck relativ geringe Abweichung aufweist.

Die mittleren Abweichungen betragen für das Flüssigvolumen 0,85% bzw. 2,3% für diese Arbeit (Daten/120,119/,27 Werte) und 7,89% mit Gl. 24 (Daten/119/,19 Werte), für den Dampfdruck 3,08% bzw. 5,04% für diese Arbeit und 0,82% mit Gl. 24 und für die Verdampfungsenthalpie 2,53% bzw. 4,49% für diese Arbeit (Daten wie oben).

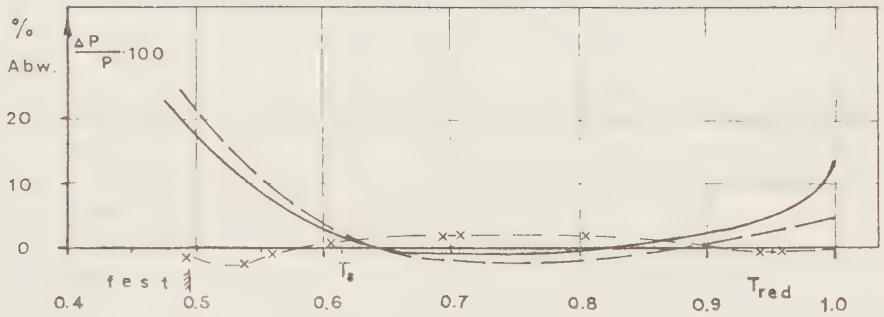


Abb. 12 Abweichungen der exp. Dampfdrucke von der berechneten für Benzol. Als Parametersätze wurden verwendet

für Daten von:	$a(l^2 \text{ bar/mol}^2)$	$b(l/\text{mol})$	α
— Berghoff	709.5	0.07583	- 0,57586
--- Vargaftik	835.5	0.07532	- 0,60336
-x-x- Vargaftik mit $P_c=48,98 \text{ bar}$		$T_c=562.16 \text{ K}$	$\omega=0.212$

In Abb. 13 ist die Abweichung des berechneten Flüssigkeitsvolumens von den exp. Werten aufgetragen. Das berechnete Volumen weicht erst -entsprechend dem Verlauf von b in Abb. 9- im oberen Temperaturbereich nennenswert ab. Die größeren Abweichungen im Flüssig-Volumen nach Glg. 24 ergeben sich wegen unterschiedlicher kritischer Daten (max. 16% bei $T_r=1$)

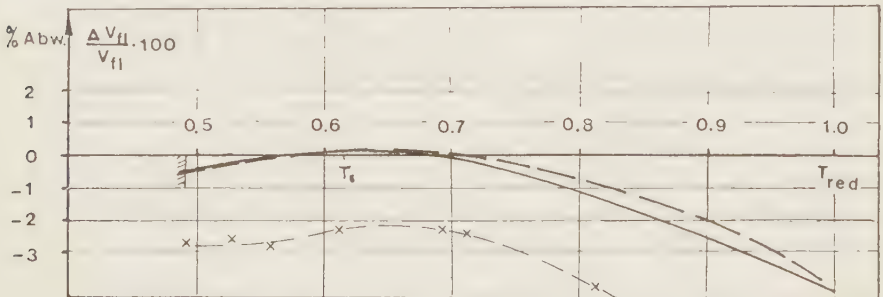


Abb. 13 Abweichung des berechneten Volumens vom Flüssigkeitsvolumen für Benzol $((V_{\text{exp}} - V_{\text{ber}})/V_{\text{exp}} \cdot 100)$

— Berghoff /120/	--- Vargaftik /119/ Gl. 21
-x-x- Vargaftik mit Glg. 24	

Die Summe der Einflüsse aus Temperaturabhängigkeit, Volumen- und Dampfdruckdifferenzen zeigt sich am besten in der Wiedergabe der Verdampfungsenthalpie (Abb. 14)

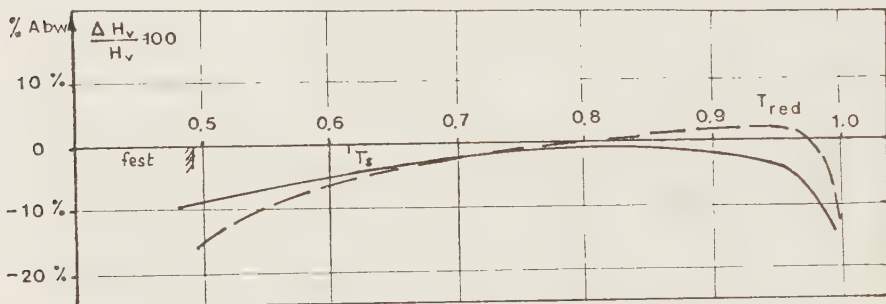


Abb. 14 Abweichung der berechneten Verdampfungsenthalpie für Benzol von experimentellen Daten

— Berghoff /120/

— — — Vargaftik /119/

Es genügt nicht, die Abweichungen der Volumina, Dampfdrucke und Verdampfungsenthalpie gesondert zu betrachten, sondern alle Zustandsgrößen müssen möglichst gut von einem Parametersatz erfaßt werden.

Zwischen dem Siedepunkt und etwa $0,95T_r$ werden alle 3 Zustandsgrößen innerhalb der Fehlergrenzen von $\pm 5\%$ vom jeweiligen Wert ermittelt und bleiben damit innerhalb der Streuungen der experimentellen Werte (bis zu 10% Abweichungen). Bei kleinen Drucken werden die Abweichungen etwas größer.

Für überkritisches Benzol ($P_r > 1$; $T_r > 1$) geben Gehrig und Lentz /70/ Volumendaten an. Für den Druckbereich von 50-3500 bar sind die berechneten Volumenabweichungen in Abb. 15 für den reduzierten Temperaturbereich von $T_r = 0,5-1,5$ aufgetragen.

Parameterunterschiede für die hier verwendete Modifikation der RK-Gleichung, wie sie sich z.B. aus den vorgenannten Daten ergeben, hatten bei diesen Rückrechnungen keinen ersichtlichen Einfluß.

Zum Vergleich wurden auch die Volumina nach den Zustandsgleichungen von Soave und Daubert, Graboski /43,27/, Peng-Robinson /40/, Schmidt-Wenzel /44/ und Harmens, Knapp /45/ ermittelt und aufgetragen.

Außer Schmidt, Wenzel und Harmens, Knapp verwenden alle anderen Zustandsgleichungen 1 Parametersatz für den gesamten Bereich.

Die Gleichungen 24 und 25 teilen die Parametersätze teilweise für mehrere red. Temperaturbereiche auf.

Alle hier verglichenen Zustandsgleichungen haben wegen der jeweils festliegenden kritischen Kompressibilität Z_c große Abweichungen im kritischen Gebiet.

Bei der in dieser Arbeit benutzten Modifikation der RK-Gleichung sind die Volumenabweichungen über einen sehr großen Druckbereich meist kleiner als 5% und damit bei Phasengleichgewichtsrechnungen von vernachlässigbarem Einfluß.

Für die Gasextraktion, ist die rechnerische Darstellung des Phasenverhaltens besonders bei red. Temperaturen von ca. 1,0 bis 1,2 und red. Drucken von 1,5 bis 2 von Interesse /68/. Der Vorteil der untersuchten Zustandsgleichung ist, daß sie gerade in diesem Temperaturgebiet bessere Ergebnisse liefert, als die übrigen untersuchten Zustandsgleichungen.

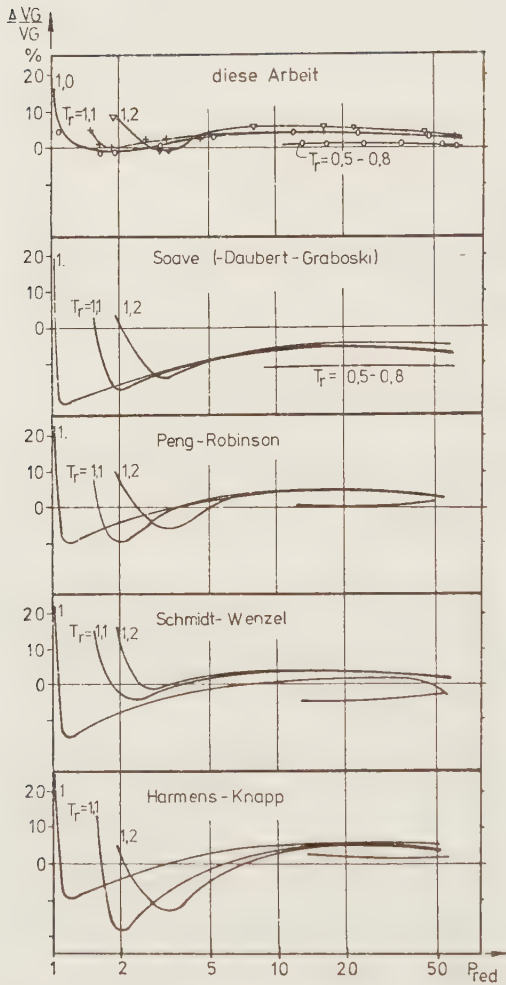


Abb. 15 Abweichungen der berechneten Volumina von den exp. Daten von Gehrig, Lentz /70/ für überkritisches Benzol für andere Zustandsgleichungen Gl. 21, 22c, 23, 24, 25. Mittl. Abweichung für 33 Punkte: diese Arbeit 7,09%, SDG 9,96%, PR 6,98%, SW 6,49%, HK 7,91%.

Für höhere Bereiche der red. Temperatur ($T_r=0,9-5,3$) und des Druckes ($P_r=0,1 - 250$) sind für Stickstoff die Abweichungen der berechneten Volumina für Daten von Din /132/, Ziklis /130/ und Friedmann /131/ in Abb. 16 aufgetragen.

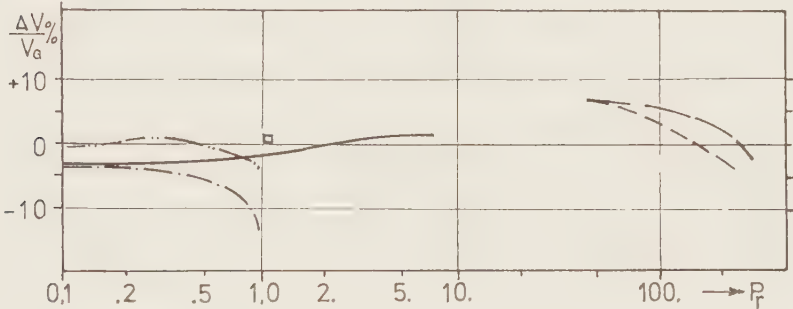


Abb. 16 Abweichungen der berechneten Gasvolumina von Stickstoff für verschiedene Temperaturen mit Glg.21

— · — · —	DIN	$T_r=0,5-0,98$	15 Datenpunkte	mittl. Fehler 2,16%
□	DIN	$T_r=1,18-2,37$	4 Datenpunkte	mittl. Fehler 0,93%
————	FRIEDMANN	$T_r=1,39-2,38$	} 49 Datenpunkte	mittl. Fehler 3,13%
— · — · —	FRIEDMANN	$T_r=0,99$		
————	ZIKLIS	$T_r=5,34$	} 23 Datenpunkte	mittl. Fehler 4,3%
- - - -	ZIKLIS	$T_r=2,33$		

Die Meßergebnisse von Ziklis bei red. Drucken um 100 stimmen, mit Rücksicht auf die sehr hohen Drücke (2000-10000 bar) befriedigend mit den Rechnungen überein.

Bis auf die des kritischen Gebietes ($P_r, T_r \approx 1$) liegen alle Abweichungen unterhalb der 5%-Grenze.

Für Methan z.B. nehmen die Abweichungen der berechneten von den experimentellen Gasvolumina mit der Entfernung vom kritischen Gebiet stark ab (Abb. 17, 17b).

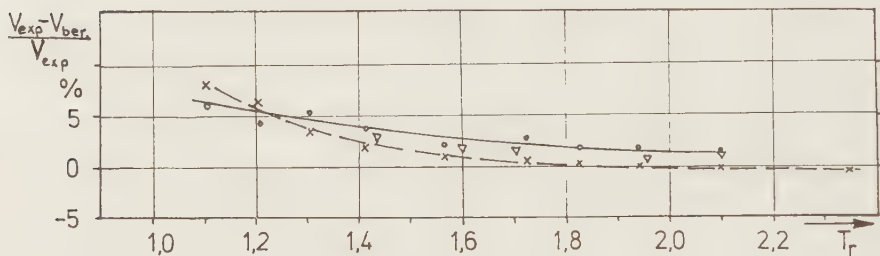


Abb. 17 Abweichungen der berechneten Gasvolumina von Methan von exp. Daten mit Glg. 21

— • —	$P_r = 0,966$	DIN /132/ }	mittl. Fehler 2,74% 19 Datenpunkte
— x —	$P_r = 1,87$	DIN /132/ }	
— ▽ —	$P_r \approx 1$	Schamp, Mason /140/	mittl. Fehler 2,07% 9 Datenpunkte

Die Darstellung der Flüssig-Dichten bis zu hohen Drücken ist gut, wie am Beispiel Heptan in Abb. 18 gezeigt ist. Die mittlere Abweichung der berechneten von den exp. Daten beträgt 0,825% (bei 20 Datenpunkten)

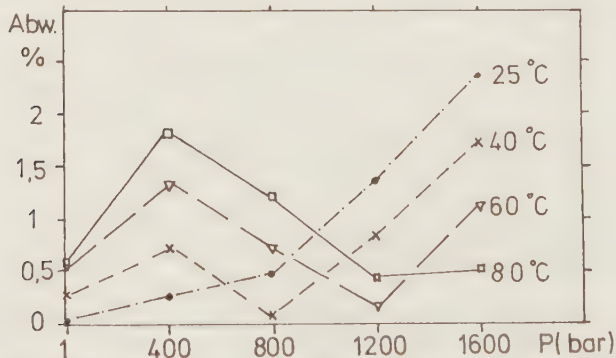


Abb. 18 Abweichung der berechneten Flüssigdichte von den exp. Daten /115/ für n-Heptan $(\rho_{ber} - \rho_{exp}) / \rho_{exp} \cdot 100$ bei verschiedenen Temperaturen.

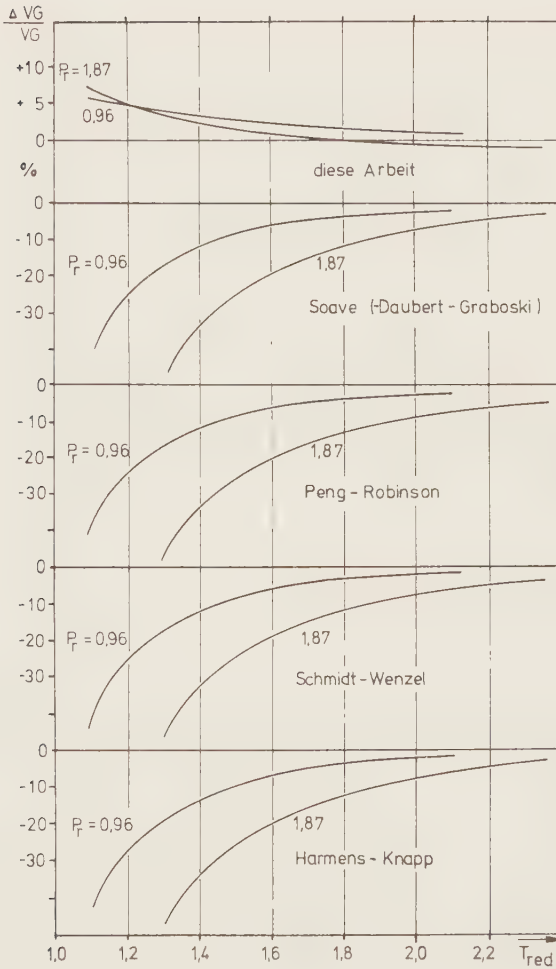


Abb. 17b Abweichungen der berechneten Gasvolumina von exp. Daten /132/ mit anderen Zustandsgleichungen für Methan; 19 Datenpunkte, mittl. Fehler: diese Arbeit: 2,74%, SDG 15,56%, PR 15,45%, SW 15,40%, HK 15,41%

Werden aus den nach vorgenanntem Verfahren bestimmten Parametern die krit. Daten berechnet, so ergeben sich größere Abweichungen mit den exp. Werten. Das ist die Folge der Parameteranpassung im unterkritischen Gebiet. Hierauf muß man Rücksicht nehmen, wenn Phasengleichgewichte berechnet werden sollen, die sich auf Bedingungen nicht weit vom krit. Punkt beziehen.

In Abb. 19 ist für eine Reihe Alkane und einige andere Stoffe die Abweichung der aus den angepaßten Parametern zurückgerechneten krit. Daten von den von Ambrose /128/ angegebenen aufgetragen. Es zeigt sich, daß die krit. Temperatur und das krit. Volumen eine konstante Abweichung von ca. 10-12% haben. Die Abweichungen im krit. Druck steigen mit zunehmender Molekülgröße. Das ist nicht unbedingt mit einer größeren Differenz zwischen berechnetem und gemessenem krit. Druck verbunden, weil die krit. Drucke mit zunehmender Molekülgröße abnehmen.

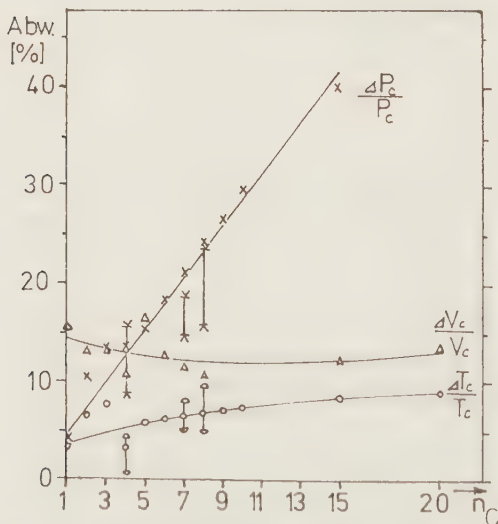


Abb. 19 Abweichungen der ber. krit. Daten von Lit. Angaben /128/ für n-Alkane, Cyclooctan, Cycloheptan, 1-Butin über der Zahl der Kohlenstoffatome.

Trotz dieser teilweise größeren Abweichungen beträgt der "integrale Fehler" je nach Anwendungszweck der Zustandsgleichung z.B. für Phasengleichgewichtsberechnungen im Gasvolumen $\hat{v}_{\max}$ 15% ($T_r=1$). Die Abweichungen der berechneten Volumina für $T_r > 1$ bleiben darunter. Für die aufgeführten Zustandsgleichungen ergeben sich folgende krit. Kompressibilitäten

$$Z_c = \frac{P_c \cdot \hat{v}_c}{R \cdot T_c}$$

- | | |
|---------------------------------|--------------------------------|
| 1. Van der Waals-Glg. 18 | $Z_c=0,375$ |
| 2. diese Glg.(+RK Glg.)20,21,22 | $Z_c=0,333$ |
| 3. Peng, Robinson 23 | $Z_c=0,307$ |
| 4. Harmens, Knapp 25 | $Z_c=0,286$ |
| 5. Schmidt, Wenzel 24 | $Z_c=0,291-0,080 \cdot \omega$ |

Die Literaturwerte für die krit. Kompressibilität z.B. der n-Alkane liegen zwischen $0,20 \leq Z_{c \text{ lit.}} < 0,287$.

Nach Schmidt, Wenzel /44/ ergibt sich wegen des variablen Wertes für Z_c eine konstante Abweichung des berechneten vom exp. Wert von ca. + 15%.

Nach Schmidt /72/ ist die Verwendung der in der Literatur angegebenen krit. Daten und azentrischen Faktoren zur Parameterermittlung besonders für Ringverbindungen und schwerflüchtige Stoffe mit erheblichen Unsicherheiten behaftet.

Im Anhang I ist eine Liste der so ermittelten stoffspez. Parameter beigelegt. Die Reihenfolge der ca. 540 Stoffe basiert auf der Ordnung der Summenformeln nach aufsteigender Reihenfolge der Zahl der C- und H-Atome und der restlichen Atome in alphabetischer Reihenfolge (Hill'sches System).

Soweit vorhanden sind auch die Parameter der Antoine-Gleichung angegeben, deren Gültigkeitsbereiche aber den Originalwerken entnommen werden müssen. Die meisten sind von 10^{-2} bis 1,07 bar gültig, viele bis ca. 2 bar, und vereinzelt bis 65 bar.

Die beiden letzten Spalten enthalten das Molekulargewicht des

Stoffes und seine Dichte bei 293,15K und 1,013 bar.

Bei Stoffen, die unter diesen Bedingungen gasförmig sind, ist die Gasdichte angegeben.

Bei Stoffen, die unter Normalbedingungen gasförmig sind, ist eine Anpassung der Stoffdaten im Zweiphasengebiet (d.h. bei wesentlich niedrigeren Temperaturen oder höherem Druck) notwendig. Liegen die Mischungen mit überkritischen Komponenten Gleichgewichte zwischen einer Flüssig- und Gasphase vor, ist zur Parameterbestimmung eine Anpassung im Zweiphasengebiet notwendig.

Mit den so ermittelten Parametern wird auch im überkritischen Bereich das Verhalten der Stoffe befriedigend beschrieben, wie bereits gezeigt wurde.

3.3.3 Vereinfachte Methodik der Parameterberechnung bei anderen Stoffen

In seltenen Fällen liegt zur Parameteranpassung eine vollständige Dampftafel vor.

Für eine große Gruppe von Verbindungen liegen nur wenige Dampfdruckdaten und Dichtewerte vor. Für die dritte Gruppe von sehr schwerflüchtigen Stoffen sind praktisch keine zuverlässigen Dampfdrücke vorhanden.

In Abb. 20 sind die Abweichungen der berechneten von den exp. Werten unter Benutzung eines Parametersatzes aufgetragen, der nur durch Anpassung an zwei Dampfdrücke und ein Flüssigvolumen ermittelt wurde (Unterprogramm ANP).

Wie am Beispiel Benzol (Abb. 20) gezeigt wird, ist der Fehler, der sich durch geeignete Auswahl von nur 3 Stoffdaten ergibt, im Vergleich zur Anpassung an eine Dampftafel oft vernachlässigbar (vgl. Abb. 13, 14, 15).

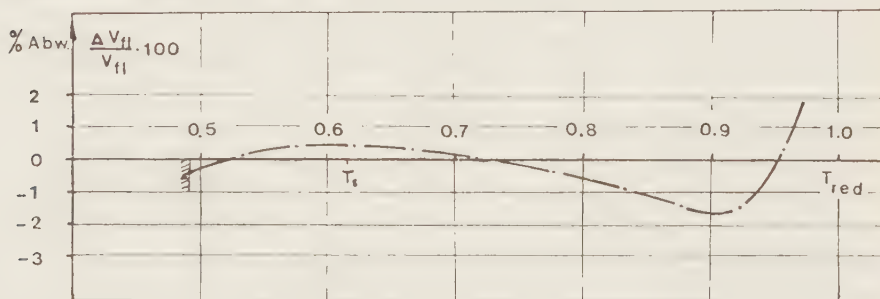


Abb. 20 Abweichung der berechneten Flüssigkeitsvolumina von exp. Daten /120/ für Benzol (Parameter aus 3 exp. Daten ermittelt)

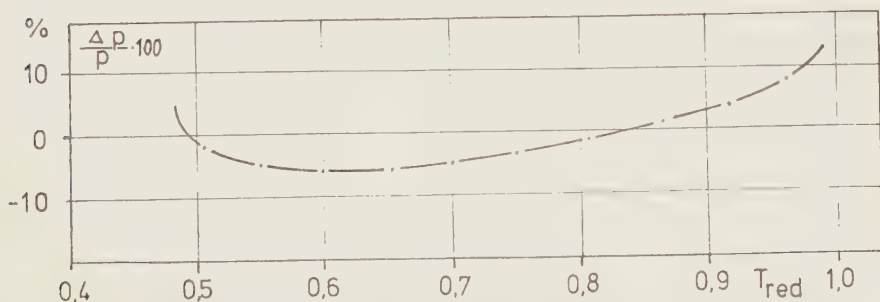


Abb. 21 Abweichungen der berechneten Dampfdrücke von exp. Daten /120/ für Benzol (Parameter aus 3 exp. Daten ermittelt).

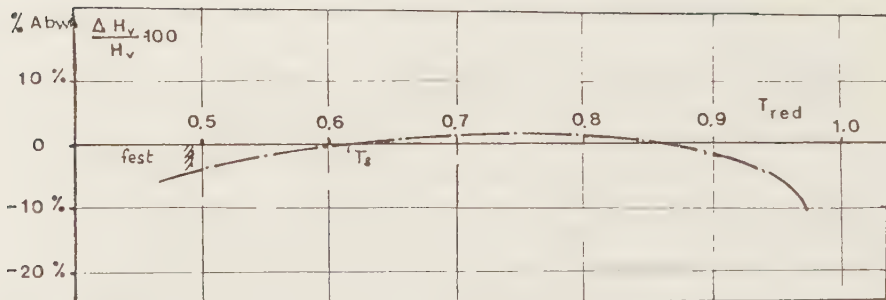


Abb. 22 Abweichungen der berechneten Verdampfungsenthalpien von exp. Daten /120/ für Benzol (Parameter aus 3 exp. Daten ermittelt).

In einem vereinfachten Verfahren kann man sich darauf beschränken, an einen Dampfdruck, das Flüssigvolumen unterhalb der Siedetemperatur und an die Verdampfungsenthalpie anzupassen. Sind für die Verdampfungsenthalpie keine zuverlässigen Werte zu finden, können die Parameter durch Anpassung an 2 ausgeglichene Dampfdruckwerte gefunden werden.

Als gut geeignet erwiesen sich Dampfdrücke beim Siedepunkt und einer höheren etwa im Bereich von $T_r = 0,8$ liegenden Temperatur. Wenn der Dampfdruck am Schmelzpunkt größer ist als 1,013 bar, wird die Flüssigkeitsdichte am Schmelzpunkt als Anpassungswert genommen. Im übrigen wurde im allgemeinen an das Flüssigkeitsvolumen bei 293,15 K angepaßt.

Des öfteren zeigen sich bei der Parameterberechnung Konvergenzprobleme, die darauf hindeuten, daß entweder Datenfehler vorliegen oder daß die Daten thermodynamisch nicht konsistent sind. Durch Überprüfen aller Werte und Vergleich mit zusätzlichen Literaturwerten kann die Parameterbestimmung in den meisten Fällen zu Konvergenz gebracht werden.

4. Korrelation der stoffspezifischen Parameter verschiedener Stoffe

Zunächst seien erst einige statistische Grundbegriffe, die im Zusammenhang mit der linearen Regressionsanalyse von Interesse sind kurz erläutert. Grundlagen hierzu finden sich bei Sachs /73/ und Kreyszig /74/.

4.1 Statistische Grundbegriffe

Durch eine Regressionsanalyse wird einer gegebenen Punktwolke eine Regressionsgleichung angepaßt, um zu ermitteln, ob zwischen den aufgetragenen Variablen irgendeine Beziehung, ein stochastischer Zusammenhang besteht. Im einfacheren Fall, wo nur eine Variable abhängig ist, handelt es sich um eine Regression von y bezüglich x ; es kann, sofern die Werte der Punktwolke nahezu auf einer Geraden liegen, eine Regressionsgerade mit Geradengleichung derart angegeben werden, daß die Summe der Quadrate aller Abstände der Punkte von der Geraden möglichst klein bzw. zu Null wird, wenn alle Punkte genau auf einer Geraden liegen (Gaußsches Prinzip der kleinsten Quadrate). Dabei ist zu beachten, daß als Abstände nicht die lotrechten Strecken des jeweiligen Punktes von der Geraden, sondern die senkrechten Abstände verwendet werden. Die sich daraus ergebende Geradengleichung $y = t + r_{yx}x$ (30) ist die Regressionsgerade mit dem Steigungsmaß r , das auch als Regressionskoeffizient bezeichnet wird, und sich als Quotient aus Kovarianz und Varianz der x -Werte berechnet:

$$r = \frac{s_{xy}}{s_1^2} \quad (31)$$

Die Varianz s_1^2 gibt die Abweichungen der Werte x_1 bis x_n vom Mittelwert $\bar{x}$ an und ist folgendermaßen definiert:

$$s_1^2 = \frac{1}{n-1} \sum_{j=1}^n (x_j - \bar{x})^2 \quad (32)$$

wobei unter dem Mittelwert $\bar{x}$ das arithmetische Mittel der Werte x_1 bis x_n verstanden wird. Die nichtnegative Quadratwurzel der Varianz heißt Standardabweichung s . Die Kovarianz gibt die Abweichung der Werte x_i und y_i von den jeweiligen Mittelwerten $\bar{x}$ bzw. $\bar{y}$ an und ist so definiert:

$$s_{xy} = \frac{1}{n-1} \sum_{j=1}^n (x_j - \bar{x})(y_j - \bar{y}) \quad (33)$$

Ein weiterer statistischer Begriff ist der Variationskoeffizient v , definiert als Verhältnis der Standardabweichung vom Mittelwert, in Prozent angegeben:

$$v = \frac{s}{\bar{x}} \cdot 100 \quad (34)$$

Die Zahl $n-1$ im Nenner der Varianz- bzw. Kovarianzformel heißt Anzahl der Freiheitsgrade FG der Summe der Quadrate und ist im allgemeinen definiert als Anzahl der unabhängigen statistischen Informationen vermindert um die Anzahl der möglichen linearen Beziehungen zwischen ihnen. Diese Anzahl beträgt in diesem Fall 2, denn:

Sind beide Größen x und y Zufallsvariable, so lassen sich zwei Regressionsgeraden angeben.

$$\text{Regression von } y \text{ aus } x: y = t + r_{yx} \cdot x \quad (35)$$

$$\text{Regression von } x \text{ aus } y: x = t' + r_{xy} \cdot y \quad (36)$$

mit den beiden Regressionskoeffizienten r_{yx} und r_{xy} als den Steigungsmaßen. Bei der zweiten Geraden werden (wieder Gaußsches Prinzip der kleinsten Quadrate) die horizontalen Abstandsquadrate minimiert.

Beide Regressionsgeraden schneiden sich im Schwerpunkt $(\bar{x}, \bar{y})$ und bilden eine "Schere" (siehe Abb. 23).

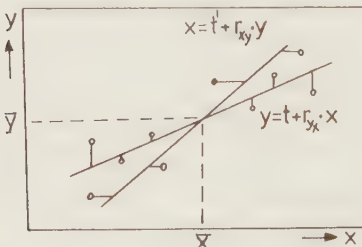
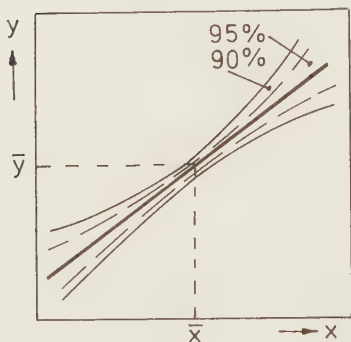


Abb. 23
Schere zwischen möglichen
Regressionsgeraden.

Je enger diese Schere ist, desto straffer ist der stochastische Zusammenhang; sie schließt sich dann, wenn ein streng linearer, funktionaler Zusammenhang besteht, d.h. wenn alle im Diagramm eingezeichneten Wertepunkte genau auf einer Geraden liegen. In dem Fall, in dem man sich jeweils für Beziehungen zwischen zwei Zufallsvariablen x und y interessiert, ohne die eine als abhängig und die andere als unabhängig anzusehen, spricht man von Korrelation. Für jede Gerade läßt sich eine Varianz s_1^2 und s_2^2 und weiterhin eine Kovarianz s_{xy} angeben. Der Quotient $KR = s_{xy} / s_1 s_2$ heißt Korrelationskoeffizient und kann folgende Werte annehmen: $-1 \leq KR \leq 1$. Er ist das geometrische Mittel der beiden Regressionskoeffizienten r_{yx} und r_{xy} , und geht gegen den Wert 1, wenn diese beiden Geraden mit abnehmendem Winkel zwischen ihnen immer mehr zusammenfallen, die Punkte also mehr und mehr genau auf einer Geraden zu liegen kommen. Der Korrelationskoeffizient KR ist somit ein Maß für die Güte des linearen Zusammenhangs und Werte für KR sehr nahe bei 1 sind besonders anzustreben. Wenn auf Grund logarithmischer Auftragung Abweichungen der Werte von der Regressionsgeraden exponentiell in die Größe der jeweiligen Parameter eingehen, dürfen bei einer sinnvollen Korrelation die Korrelationskoeffizienten nicht sehr von |1| verschieden sein. Jede gegebene Regressionsgerade läßt sich durch Veränderung des Mittelwerts $\bar{y}$ in gewissen Grenzen nach oben oder unten parallel verschieben und durch Änderung des Regressionskoeffizienten r erfolgt eine Drehung der Geraden um ihren Mittelpunkt $(\bar{x}, \bar{y})$. Man gibt nun sogenannte Vertrauensbereiche (auch Konfidenzintervalle genannt) an, die die Grenzen dieser Verschiebungen und Drehungen der Regressionsgeraden darstellen und Bereiche anzeigen, die einen Parameter mit einer bestimmten Wahrscheinlichkeit überdecken. In dieser Arbeit wird die Vertrauenswahrscheinlichkeit mit 95% angesetzt, d.h. mit einer Wahrscheinlichkeit von 95% liegen alle Punkte innerhalb dieses Intervalls. In der graphischen Auftragung stellt sich dieser Vertrauensbereich als Hyperbelpaar gestrichelt um die Regressionsgerade dar, das im Schwerpunkt $(\bar{x}, \bar{y})$ den geringsten Abstand voneinander hat, d.h. die Vorhersage ist in der Mitte des Variablen-

bereichs am genauesten. Dieses Intervall nimmt zu den Rändern hin mit dem Quadrat der Entfernung vom Schwerpunkt zu, dort wird die Vorhersage immer ungenauer (siehe Abb. 24).

Abb. 24 Vertrauensbereiche zur Regressionsgeraden.



Man kann nun einen zweiten Vertrauensbereich den sogenannten Erwartungsbereich (als weiter von der Geraden entferntes gestricheltes Hyperbelpaar) in die Diagramme mit einzeichnen, innerhalb dem weitere Werte aus dem gleichen Kollektiv mit 90% Wahrscheinlichkeit liegen. Alle Punkte außerhalb dieses äußeren Bereichs gehören nicht mehr zum Kollektiv, das durch die Geraden wiedergegeben werden soll. Erwartungs- und Vertrauensbereiche sind auch jeweils in den Diagrammen der linearen Regressionsanalyse mit eingezeichnet.

4.2. Korrelation der stoffspezifischen Parameter mit Hilfe geeigneter Ausgangsgrößen

Für die Auslegung von industriellen Apparaturen wie insbesondere für die chemische Trenntechnik ist die genaue Kenntnis der thermodynamischen Eigenschaften aller beteiligten Substanzen wichtig. Zustandsgleichungen ermöglichen Meßdaten zu korrelieren und auf Konsistenz zu prüfen; sie erlauben auch in einigen Fällen die Korrelation ihrer stoffspezifischen Parameter mit anderen einfach zu erhaltenden stoffspezifischen Meßgrößen wie z.B. Siedepunkt, Dichte, Molgewicht.

Das Auftragen der stoffspezifischen Parameter nach Glg. 21 über der Siedetemperatur bei Atmosphärendruck ergibt für verschiedene homologe Reihen relativ einfache Zusammenhänge. Beispielsweise ist der Logarithmus der Parameter der Alkane und Isoalkane eine nahezu lineare Funktion der Siedetemperatur, wie aus Abb. 25, 26 hervorgeht. Das kann dahingehend gewertet werden, daß das Korrespondenzprinzip gut erfüllt ist.

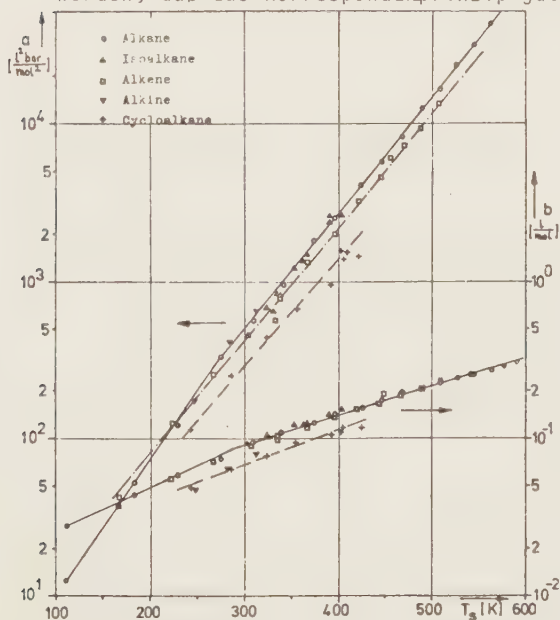


Abb. 25
Parameter a und b für
verschiedene Stoffgruppen
in Abhängigkeit von der
Siedetemperatur

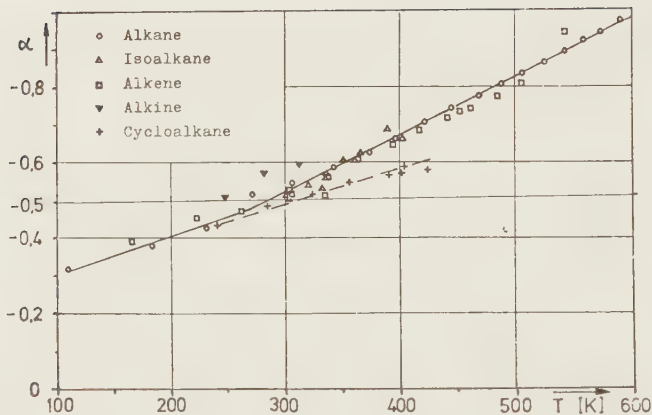


Abb. 26

Parameter α in Abhängigkeit von der Siedetemperatur

Eine Auftragung über eine Siedetemperatur bei einem anderen Siededruck (z.B. bei 20 Torr) ergibt einen analogen Verlauf /34/.

Dieser Umstand erlaubt durch Interpolation - und mit gewissen Vorbehalten auch durch Extrapolation - die Ermittlung der Parameter a , b , α von nicht vermessenen Verbindungen. Die Gerade der Cycloalkane und Alkylcycloalkane verläuft in geringem Abstand etwa parallel zur Linie der Alkane und Isoalkane. Entsprechendes gilt für die homologen Reihen der Alkyne, Alkene, Ester, Äther und Ketone.

Die Streuung der Parameter ist größtenteils auf die Streuung der Literaturwerte der Verdampfungswärme und der PVT-Daten zurückzuführen.

Bemerkenswert ist, daß das Kovolumen b von Alkanen, deren Siedetemperatur $< 300\text{K}$ liegt (wie etwa $\text{C}_1\text{-C}_4$) kleinere Werte besitzt als nach der allgemeinen Funktion zu erwarten wäre.

Bei schwerflüchtigen Stoffen stößt die Parameterermittlung durch Anpassung an individuelle Stoffdaten wegen der Unsicherheit der Dampfdruckmessung auf Schwierigkeiten. Der Dampfdruck schwerflüchtiger organischer Substanzen ist oft unterhalb der Zersetzungstemperatur sehr klein, so klein, daß er experimentell nicht einfach zugänglich ist.

Fehler im Dampfdruck wirken sich besonders stark auf den Parameter α und damit auch auf a aus. Zur Verminderung der Unsicherheiten in der Parameterbestimmung wurde versucht, für die stoffspezifischen Parameter allgemeine Beziehungen aufzustellen, die von leicht zugänglichen Meßdaten ausgehen. Eine solche Eigenschaft ist die Dichte bzw. das Molvolumen der betreffenden Substanz im flüssigen Zustand.

Wird von speziellen Wechselwirkungskräften wie Dipolkräften und Wasserstoffbrückenbindungen abgesehen, so ist es verständlich, daß ein Zusammenhang zwischen dem Kovolumen b und dem van-der-Waal'schen Wechselwirkungsparameter a besteht. Die van-der-Waal'schen Kräfte wachsen mit der Molekülgröße wie das Kovolumen. Der Zusammenhang kann wie folgt angesetzt werden:

$$a = m \cdot b^n \quad (37)$$

wie der empirische Vergleich der ermittelten stoffspezifischen Parameter zeigt.

4.3 Anwendung der Korrelationen für die stoffspezifischen Parameter

Zur Ermittlung von allgemeinen Beziehungen für die stoffspezifischen Parameter, die auch für schwerflüchtige Stoffe und Stoffgemische anwendbar sind, wurde vom Molvolumen der reinen Stoffe ausgegangen. Das Molvolumen steht in engem Zusammenhang mit dem Kovolumen b und kann aus der Dichtemessung mit Hilfe von modernen Schwinggabelmessgeräten und dem Molgewicht ermittelt werden.

Als Bezugstemperatur wurde von der allgemein für Dichteangaben üblichen Temperatur von 293,15K ausgegangen.

Wegen Glg. 21 muß auch a und α über dieser Temperatur mit a^+ korreliert werden.

Als Modus zur Ermittlung der stoffspezifischen Parameter hat sich das in Abb. 27 schematisch dargestellte Verfahren ergeben.

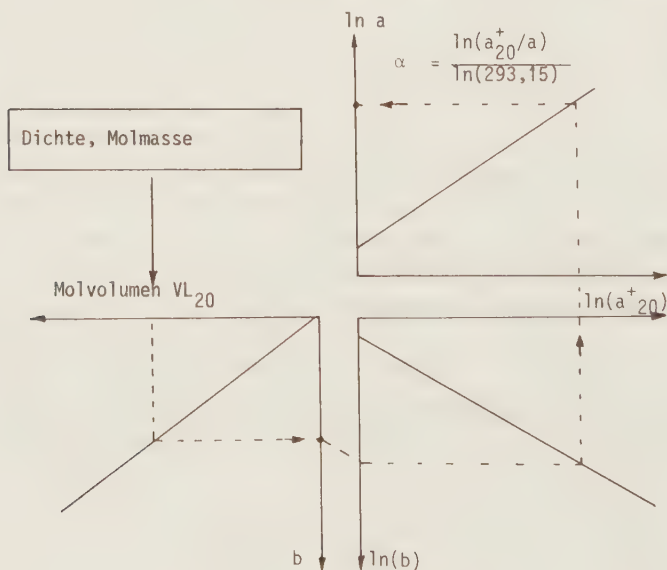


Abb. 27 Parameterermittlung mit Korrelationsgleichungen 38, 39, 40

Die erhaltenen Korrelationsgleichungen sind in Tab. 3 aufgeführt, die zugehörigen Diagramme in den Abb. 28, 29, 30 dargestellt.

Tab. 3 Gesamtkorrelation der stoffspezifischen Parameter

Korrelation	Korrel. koeff.	Anzahl d. Stoffe	Varianz s	Glg.
$b=0,991032 \cdot VL_{20}-0,01367$	0,99933	377	$s_b=0,108$	38
$a=2719624,208 \cdot b^{3,264381736}$	0,92300	377	$s_a=1,797$	39
$\alpha=-0,268042479 \cdot \ln(b)-1,240725375$	-	377	-	40
$a_{20}^+=\exp(0,008053 \cdot TS+0,55858)$	0,95742	377	$s_{TS}=108,58$	41
$TS=113,827509 \cdot \ln(a_{20}^+)-26,5964$	0,95742	377	$s_{a^+}=0,913$	42

Dimensionen der Variablen:

VL_{20} (l/mol) bei 293.15K, 1,013 bar

b (l/mol) für $VL_{20} > 0,047$ (l/mol)

a, a_{20}^+ (l²bar/mol²)

α -

TS (K) bei 1,013 bar

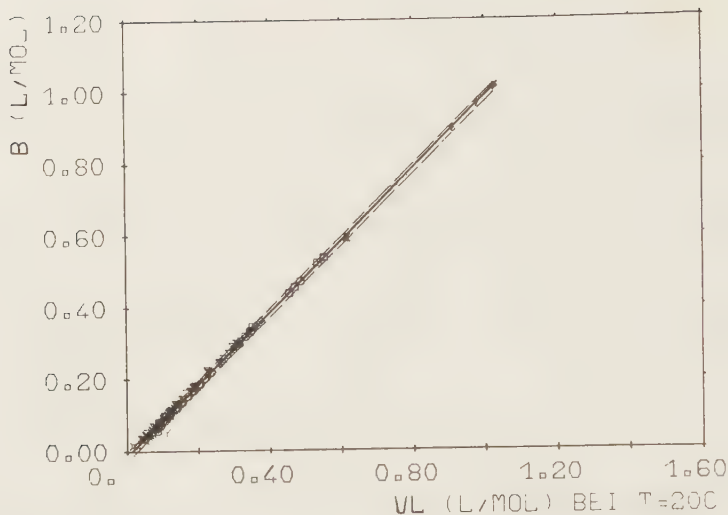


Abb. 28 Gesamtkorrelation der stoffspezifischen Parameter:
Parameter b in Abhängigkeit vom Molvolumen bei 293.15K für 377 Stoffe

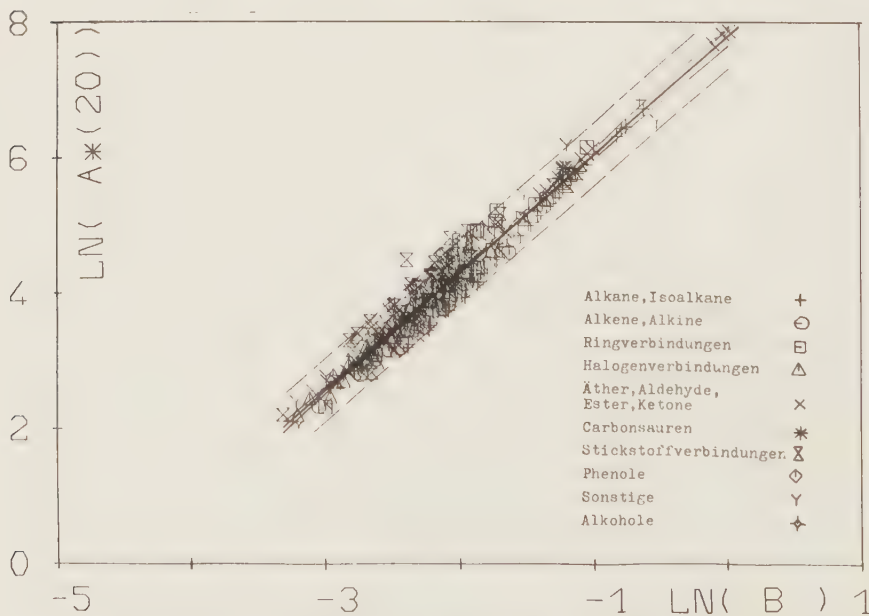


Abb. 29 Gesamtkorrelation der stoffspezifischen Parameter:
Parameter $a^+ = a \cdot (293.15)^\alpha$ in Abhängigkeit vom Kovolumen b für 377 Stoffe.

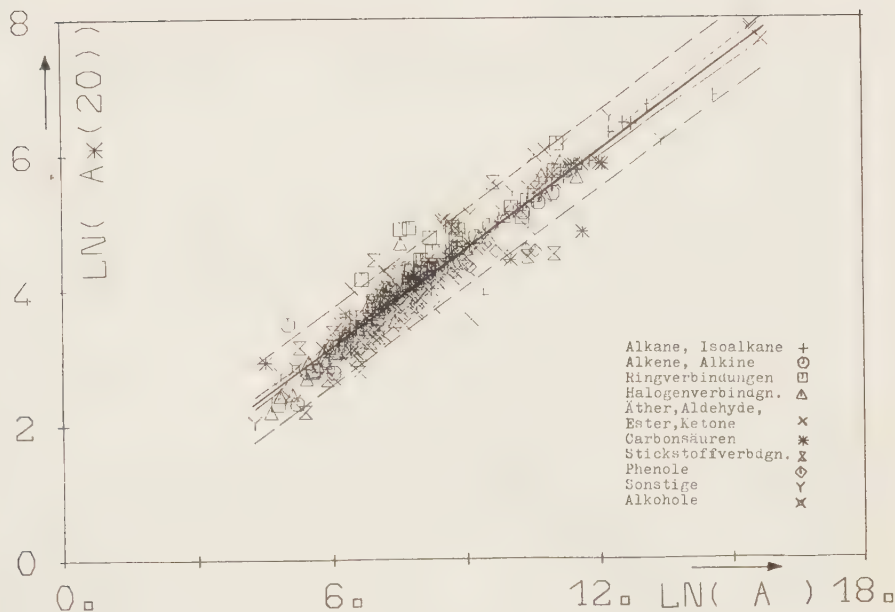


Abb. 30 Gesamtkorrelation der stoffspezifischen Parameter
Atraktionsparameter a_{20}^+ in Abhängigkeit vom temperatur-
unabhängigen Parameter a für 377 Stoffe

Aus der zusätzlichen Korrelation von a_{20}^+ mit a ergibt sich
ALPHA aus der Definition von a^+ :

$$\alpha = \frac{\ln(a_{20}^+/a)}{\ln(293.15)}$$

Die angegebenen Korrelationen für die Parameter können nicht
für Stoffe mit kritischen Temperaturen unter $T_c=50^\circ\text{C}$ angewandt
werden. Sie müssen vielmehr nach der in Kap. 3.3.1 beschriebenen
Methode bestimmt werden.

Die Parameter einiger solcher Stoffe, wie z.B. Methan, Äthan, Äthylen, CO, CO₂, N₂, H₂ und verschiedene Kältemittel sind in Anhang I gelistet.

In Abb. 31 ist der Attraktionsparameter $a_{20}^+ = a \cdot (293,15)^\alpha$ in Abhängigkeit der normalen Siedetemperatur aufgetragen. An Hand dieser Darstellung können Siedetemperaturen von organischen Stoffen, die experimentell nicht zugänglich sind, abgeschätzt werden.

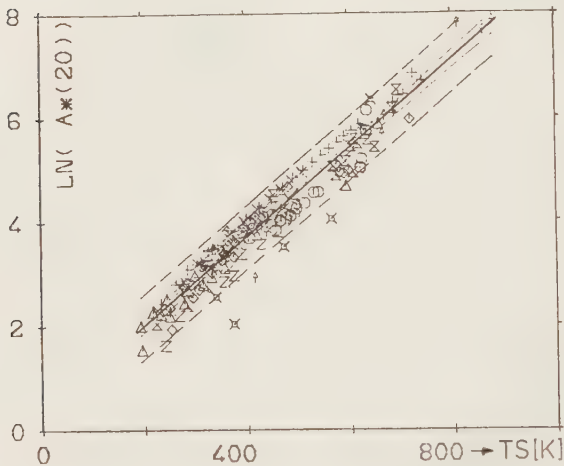


Abb. 31
Zusammenhang zwischen a_{20}^+
und der Siedetemperatur
(1,013 bar) für 377 Stoffe

Bei der Gruppe der Alkohole und auch bei Wasser wurde eine größere Abweichung des Parameters a von der Hauptgruppe der Stoffe bei der Korrelation gefunden. Dies dürfte mit den starken molekularen Wechselwirkungen infolge der Bildung von H-Brücken zusammenhängen. Bei der Ermittlung von b wurde von einem Flüssigvolumen ausgegangen, das die Assoziation unberücksichtigt läßt.

Die Berechnung von Phasengleichgewichten in Systemen aus Alkohol-inertem Stoff mit diesen Parametern führt wegen der starken Änderung der Assoziation mit der Konzentration nicht immer zu befriedigenden Ergebnissen.

Auf Stoffe, die bei der Bezugstemperatur in festem Zustand vorliegen, können die Gleichungen 38-40 nicht Anwendung finden. Deswegen wurden die nachstehenden Korrelationsgleichungen für Flüssigvolumina bei höheren Temperaturen aufgestellt, so daß ein exp. bestimmtes Flüssigvolumen oberhalb des Schmelzpunktes für die Ermittlung der Parameter Verwendung finden kann.

Temp °C	Korrelation	r	n	Glg.
0	$b=0,9915096 \cdot VL_0 - 0,0114302$	0.9992	187	43
40	$b=0,9901291 \cdot VL_{40} - 0,0160286$	0.9992	"	44
60	$b=0,9891748 \cdot VL_{60} - 0,0186449$	0.9991	"	45
80	$b=0,9880053 \cdot VL_{80} - 0,021618$	0.9986	"	46
100	$b=0,9854237 \cdot VL_{100} - 0,0242244$	0.9984	"	47

Tab. 4 Ermittlung der b-werte mit Molvolumina bei anderen Temperaturen

Die angegebenen Korrelationen machen es möglich, stoffspezifische Parameter für die Zustandsgleichung 21 von beliebigen Stoffen allein aus dem Molvolumen zu bestimmen. Darüber hinaus ermöglichen die Korrelationsfunktionen die kritische Sichtung von Meßdaten. Bei der Bestimmung der Parameter durch Anpassung an thermodynamische Daten kommt es vor, daß aufgrund von Meßfehlern aus den Datensätzen verschiedener Autoren abweichende Parameter erhalten werden. Es stellte sich in allen untersuchten Fällen heraus, daß der Parametersatz, der am besten mit den Korrelationsfunktionen übereinstimmt, auch für die Berechnung von Phasengleichgewichten die besseren Ergebnisse bringt.

4.4 Korrelation der Parameter von homologen Reihen und verwandten Stoffen

Der Aufstellung der Gesamtkorrelationen wurden die Daten von Stoffen zu Grunde gelegt, die sich in Hinsicht auf Molekülgröße und chem. Zusammensetzung stark unterscheiden. Infolgedessen geben die stoffspez. Parameter, die nach einer solchen allgemeinen Korrelation ermittelt werden, das PVT-Verhalten des reinen Stoffes nicht immer korrekt wieder.

Die Korrelation stoffspez. Parameter von homologen Reihen gelingt besser, als die allgemeine Korrelation.

Zunächst wurden deshalb die zur Verfügung stehenden Daten von 377 Stoffen in die Gruppen der Alkane und Isoalkane, Alkene, Alkohole, Karbonsäuren, Stickstoffverbindungen, Ringverbindungen, Äther, Ester und Ketone, Halogenkohlenwasserstoffe und Sonstige aufgeteilt. Mit Hilfe einer linearen Regressionsanalyse wurden die gleichen Parameterpaare untersucht, wie dies für die Gesamtkorrelation beschrieben wurde.

Dabei stellte sich für eine Reihe von Stoffgruppen heraus, daß nur wenige schwerflüchtige Komponenten vertreten waren.

Da sich die funktionellen Molekülgruppen bei sehr langkettigen Molekülen kaum noch auf die Parameter der Stoffgruppen auswirken, können näherungsweise bei der Korrelation stellvertretend für höhermolekulare Stoffe einer Stoffgruppe entsprechend langkettige Moleküle bekannter Stoffgruppen eingesetzt werden (Fernpunkte). Auf diese Weise können einer Korrelationsfunktion die über einen größeren Bereich verteilten Werte zugeordnet werden.

In Tab. 5 sind die Parameterkorrelationen für die verschiedenen Stoffgruppen wiedergegeben.

Die hierzu verwendeten Stoffe und die erhaltenen Diagramme der Stoffgruppenkorrelationen sind in Anhang IV beigelegt.

Tab. 5 Korrelation der stoffspez. Parameter von homologen Reihen und verwandten Stoffen.

Stoffgruppe	Korrelationsgleichung	Korrel.Koeff.r	Anzahl
1 Gesamtkorrelation	$b=0,991032 \cdot VL-0,01367$	0,99933	377
2 Alkane, Isoalkane	$b=1,009296 \cdot VL-0,02306$	0,99992	50
3 Alkene, Alkine	$b=1,001623 \cdot VL-0,01970$	0,99996	22
4 Ringverbindungen	$b=0,99560 \cdot VL-0,01430$	0,99973	72
5 Halogenverbindungen	$b=0,992728 \cdot VL-0,01343$	0,99991	49
6 Aldehyde, Ketone, Ester, Äther	$b=0,994637 \cdot VL-0,01415$	0,99989	95
7 Carbonsäuren	$b=0,989011 \cdot VL-0,01023$	0,9996	16
8 Stickstoffverbindg.	$b=0,988304 \cdot VL-0,01034$	0,99973	49
9 Phenole	$b=0,985492 \cdot VL-0,00778$	0,99997	23
10 Sonstige	$b=0,989699 \cdot VL-0,01210$	0,99989	12
11 Alkohole	$b=1,513875 \cdot VL-0,00249$	0,99790	13

mit VL=Molvolumen (l/mol) bei 20°C

1 Gesamtkorrelation	$a=2730225,9 \cdot b^{3,2652526}$	0,92300	377
2 Alkane, Isoalkane	$a=8074153,7 \cdot b^{4,1273119}$	0,98842	50
3 Alkene, Alkine	$a=4486855,2 \cdot b^{3,6991637}$	0,980646	22
4 Ringverbindungen	$a=3649569,2 \cdot b^{3,5648229}$	0,948030	72
5 Halogenverbindungen	$a=3716758,2 \cdot b^{3,4080926}$	0,985148	49
6 Aldehyde, Ket.Ester Äth.	$a=2495428,6 \cdot b^{3,1841998}$	0,955626	95
7 Carbonsäuren	$a=6851319,4 \cdot b^{3,4026385}$	0,953756	16
8 Stickstoffverb.	$a=3062988,1 \cdot b^{3,1324374}$	0,92054	49
9 Phenole	$a=3756298,9 \cdot b^{2,8858388}$	0,961212	23
10 Sonstige	$a=4344421,8 \cdot b^{3,3754178}$	0,98007	12
11 Alkohole	$a=809883,4 \cdot b^{3,15438063}$	0,88924	13

1 Gesamtkorrelation	$\alpha=-0,2690338 \cdot \ln(b)-1,2414034$	-	377
2 Alkane, Isoalkane	$\alpha=-0,3704151 \cdot \ln(b)-1,3930133$	-	50
3 Alkene, Alkine	$\alpha=-0,3205950 \cdot \ln(b)-1,3197839$	-	22
4 Ringverbindungen	$\alpha=-0,3002356 \cdot \ln(b)-1,2527566$	-	72
5 Halogenverbindungen	$\alpha=-0,2898003 \cdot \ln(b)-1,2873267$	-	49
6 Ald,Ket,Ester,Äther	$\alpha=-0,2460174 \cdot \ln(b)-1,2117022$	-	95
7 Carbonsäuren	$\alpha=-0,3033899 \cdot \ln(b)-1,3915387$	-	16
8 Stickstoffverbindg.	$\alpha=-0,2536678 \cdot \ln(b)-1,2489722$	-	49
9 Phenole	$\alpha=-0,2358661 \cdot \ln(b)-1,3096218$	-	23
10 Sonstige	$\alpha=-0,2893417 \cdot \ln(b)-1,3107199$	-	12
11 Alkohole	$\alpha=-0,3116901 \cdot \ln(b)-1,2410743$	-	13

5. Rechnerische Darstellung von Phasengleichgewichten

Wie bereits in Tab. 2 gezeigt, beruht die Ermittlung der Reinstoffparameter auf sehr unterschiedlichen Anpassungsbedingungen. Dementsprechend gut ist die rechnerische Beschreibung bestimmter thermodynamischer Funktionen und bei Verwendung geeigneter Mischungsregeln die Wiedergabe von binären oder mehrkomponentigen Phasengleichgewichten. Dabei sagt eine gute Darstellung des PVT-Verhaltens mit einer Zustandsgleichung nichts aus über deren Leistungsfähigkeit bei der Beschreibung von Mehrstoffsystemen und umgekehrt.

Wilson /25, 26/ zeigte als Erster, daß die Zustands-Gleichung auch Redlich und Kwong eine zur Berechnung von thermodynamischen Eigenschaften wie Dampfdruck, Enthalpie und Gleichgewichtskonzentrationen in koexistierenden Phasen brauchbar ist. Der Attraktionsparameter a wurde dabei als Funktion der reduzierten Temperatur und Pitzers /75/ azentrischen Faktor ω angesetzt; b wurde als temperaturunabhängig angenommen:

$$\frac{a \cdot T^{-1,5}}{b \cdot R} = f(T_r, \omega) = 4,934(1 + (1,57 + 1,62 \cdot \omega) \cdot (T_r^{-1} - 1)) \quad (47b)$$

Wilsons Vorschläge wurden von Joffe und Zudkevitch /30/, Wenzel und Peter /33/ weiterentwickelt.

So setzten Joffe und Zudkevitch beide RK-Parameter a und b als Funktion der Temperatur an, zeigten jedoch, daß zur Beschreibung des Verhaltens der Flüssigkeit die Temperaturabhängigkeit von b vernachlässigt werden konnte.

Die Anpassung der Parameter erfolgte an das Sättigungsvolumen der Flüssigkeit und an den Dampfdruck. In der Mischungsregel für a wurde ein Parameter θ_{ij} zur Korrektur der Abweichungen vom geometrischen Mittel angesetzt.

Chueh und Prausnitz /28/ verwendeten für Gas und Flüssigphase die RK-Gleichung (20) mit Parametern, die für jede Phase an die Sättigungsdichten zwischen Siedepunkt und kritischem Punkt angepaßt waren.

Robinson und Jacoby /47/ finden für einige Kohlenwasserstoffe lineare Temperaturabhängigkeiten in a und b wenn als Ziel-funktion die Anpassung an die Kompressibilität Z eingesetzt wird.

Soave /27/ modifizierte die RK-Gleichung, indem er wie Wilson nur den Attraktionsparameter a als temperaturabhängig ansah und schlug zur Berechnung der Temperaturfunktion den azentrischen Faktor im Polynom als 3. Parameter vor. Durch Auftragen der Wurzel des normierten Parameters a über der Wurzel der reduzierten Temperatur werden stoff-spezifische Geraden erhalten, deren Anstieg empirisch mit Hilfe des azentrischen Faktors ermittelt wird.

Unter Anwendung der von Chueh und Prausnitz /28/ bzw. Wilson /25, 26/ vorgeschlagenen Mischungsregeln für den Parameter a ergibt sich nach Soave eine verbesserte Darstellung der binären Phasengleichgewichte.

Die von Soave /27/ modifizierte RK-Gleichung (RKS) gibt die Dampfdrucke recht gut wieder. Dagegen läßt die Wiedergabe der Flüssigkeitsvolumina zu wünschen übrig (s. auch Abb. 31).

Die RKS-Gleichung führt zu einer kritischen Kompressibilität $Z_c = 0,333$, wohingegen die experimentellen kritischen Kompressibilitätsfaktoren zwischen $0,20 \leq Z_c \leq 0,30$ liegen. Daraus ergeben sich erhebliche Abweichungen der berechneten Dichten der gesättigten Flüssigkeit und des kritischen Volumens.

Mehrere Autoren versuchten diesen Nachteil mit weiter modifizierten Zustandsgleichungen entgegenzuwirken, so daß sowohl Dampfdrucke als auch Flüssigdichten hinreichend genau wiedergegeben werden.

Peng und Robinson /40/ modifizierten den Attraktionsterm der kub. Zustandsgleichung ($Z_c=0,307$), setzten aber die Temperaturabhängigkeit von a in gleicher Weise wie Soave an und erhielten eine etwas verbesserte Wiedergabe der Flüssigdichten (s.auch Abb. 31).

De Santis /63/ behielt den RK-Attraktionsterm und ersetzte den Repulsionsterm durch einen Ausdruck, der auf einer Virialdarstellung des "Harte-Kugel-Modells" beruhte, wie er auch von Carnahan und Starling /64/ vorgeschlagen wurde. Simonet und Behar /39/ setzen beide RK-Parameter als Funktion der Temperatur an und fanden für das Verhältnis von a/b einen Polynomansatz mit der red. Temperatur und dem azentrischen Faktor, wenn nur an Volumina angepaßt wird.

Hamam, Lu und andere /41/ benutzten die original RK-Gleichung mit a und b als 3-parametrisches Polynom der red. Temperatur.

Fuller /49/ und Freeze, Chevalier /48/ benutzten Gleichungen mit 3 temperaturabhängigen Parametern, die es ihnen mit verschiedenen Zusatzfunktionen ermöglichte, Z_c als stoffabhängige Größe einzuführen, um sowohl das Flüssigvolumen bei kleinerer red. Temperatur, als auch das kritische Volumen genau wiedergeben zu können. Usdin und McAuliffe /65/ verwendeten ein stoffabhängiges Z_c , zusätzlich zu P_c , T_c und ω , als 4. Parameter um die Flüssigdichte beim normalen Siedepunkt anzupassen.

Von Schmidt, Wenzel /44/ und Harmens, Knapp /45/ werden Modifikationen vorgeschlagen, die die Darstellung des Flüssigvolumens für Kohlenwasserstoffe bis etwa C_{10} verbessern, um Phasengleichgewichte besser rechnen zu können.

Während sich bei Harmens-Knapp ein konstantes Z_c ergibt, erhalten Schmidt-Wenzel Z_c als stoffabhängige Größe.

In Abb. 31 ist die von Schmidt /44/ ermittelte Abweichung im Flüssigvolumen für n-Alkane bis C_{10} nach RKS, PR und SW aufgetragen.

Die Ergebnisse dieser Arbeit sind nicht eingetragen, liegen aber praktisch bei der Nulllinie, da die Flüssigvolumina bei $T_r=0,6-0,7$ angepaßt werden.

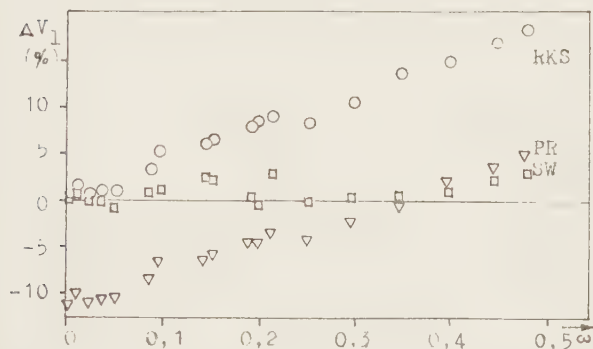


Abb. 31 /aus 44/ Abweichungen im Volumen $\Delta V_L = (V_{\text{ber}} - V_{\text{exp}}) / V_{\text{exp}} \cdot 100$ bei $T_r=0,7$ als Funktion des azentrischen Faktors ω ; berechnet für RKS (o), PR (▽) und SW (□).

Die Stoffe in der Reihenfolge von ω sind: Ar, CH_4 , O_2 , N_2 , CO, C_2H_4 , C_2H_6 , C_3H_6 , C_3H_8 , 1-Buten, n-Butan, Benzol und die n-Alkane von Pentan bis Dekan.

Im folgenden werden mit der hier vorgestellten Gleichung eine Reihe von Phasengleichgewichten berechnet, die Ermittlung des hier zu benötigten Wechselwirkungsparameters diskutiert und andere Wege zu seiner Ermittlung aufgezeigt.

Eine Liste der Gleichgewichte, die mit der hier vorgestellten Gleichung berechnet wurden, ist in Tab. 6 zusammengestellt.

Die Ergebnisse der rechnerischen Darstellung sind im Anhang IV beigefügt.

Wegen der nicht vorhandenen kritischen Daten der schwerflüchtigen Komponenten ist eine brauchbare Vergleichsrechnung mit anderen Zustandsgleichungen nicht möglich.

Tab. 6 Aufstellung der berechneten Phasengleichgewichte

S y s t e m		Systemdruck oder -temperatur
<u>Siedegleichgewichte:</u>		
Cyclohexan	- Trichloräthylen	1,013 bar
Tetrachlorkohlenstoff	- Trichloräthylen	1,013 bar
Toluol	- Phenol	1,013 bar
Chloroform	- Toluol	1,013 bar
Cyclohexan	- 1-Butanol	353,363, 373,383 K
Stickstoff	- Methan	95,15 K
Stickstoff	- Schwefelwasserstoff	256,4 K
Äthanol	- Isopropanol	1,013 bar
n-Pentan	- 1-Butanol	303 K
Wasser	- Dimethylformamid	1,013 bar
<u>Phasengleichgewichte mit einer Überkrit. Komponente</u>		
Methan	- Dekan	344 K
Benzol	- CO ₂	333 K
Öl-/Stearinsäure	- Benzol -CO ₂	373 K, 150 bar
Wasser	- CO ₂	323-573 K, 8 Temp.
Squalan	-CO ₂	343, 373, 426 K
Diöctylphthalat	-Methan	327, 373, 423 K
Ölsäure	-Frigen 13	327, 350, 374, 400 K
Spindelöl M	- Methan	200 bar
Bislin	- Methan	374 K
Spindelöl E	- Methan	327-423 K
Triäthylphosphat	- Methan	326-422 K
Palmöl	- Frigen 13	343 K
Palmöl	- Äthylen	343 K
Palmöl	- CO ₂	348 K
Palmöl	- Stickoxidul	343 K
Stearinsäure	- Äthylen	375, 399 K
Öl-/Stearinsäure	- DMF - Äthylen	192 bar, 348 K
α-Tocopherolacetat	- CO ₂	293-313 K
Mineralöl B	- Äthan	100 bar
Naphtalin	- CO ₂	328 K
Naphtalin	- Äthylen	285-318 K

Fortsetzung Tab. 6

S y s t e m		Systemdruck oder -temperatur
Salicylsäure	- CO ₂	313 K
Benzoessäure	- CO ₂	313 K
Cumarin	- CO ₂	313 K
Coffein	- CO ₂	294-333K
Tri-n-butylphosphat	- Schwefelwasserstoff	0,9814 bar
Tri-n-butylphosphat	- Schwefelwasserstoff	313, 333 K
N-Methylpyrrolidon	- Schwefelwasserstoff	0,98 bar
<u>Gas-Gas-Gleichgewichte:</u>		
Propan	- Tetrafluorkohlenstoff	220K
CO ₂	- Wasser	540,2 K
<u>Flüssig-Flüssig-Gleichgewichte:</u>		
Anilin	- Hexan	1,013 bar
Anilin	- Methylcyclopentan	1,013 bar
Anilin	- Cyclohexan	1,013 bar
Pentan	- Phenol	1,013 bar
Monoäthanolamin	- Thiophen	1,013 bar
Acetonitril	- Tridecan	1,013 bar
Acetonitril	- 1-Dodecanol	1,013 bar

5.1 Mischungsregeln für die Parameter der Zustandsgleichung für Stoffgemische

Voraussetzung für die Berechnung von Phasengleichgewichten ist eine geeignete Zustandsgleichung für die Gemische, die neben der Abhängigkeit des Druckes von Temperatur und Volumen auch die Abhängigkeit des Druckes von der Zusammensetzung des Gemisches angibt. Die Zustandsgleichung eines Mehrstoffsystems muß ferner als Grenzfälle die Zustandsgleichungen der reinen Komponenten enthalten. Man setzt daher die Koeffizienten der Gemische in geeigneter Weise als Funktion der Konzentration an. Ein theoretisch exakt begründetes Vorgehen gibt es dafür nicht, vielmehr werden halbempirische Rechenvorschriften, sogenannte Kombinationsregeln, verwendet. Die Brauchbarkeit der Kombinationsregeln muß an Meßwerten geprüft werden.

Als Mischungsregel für die stoffspez. Parameter werden in dieser Arbeit die von Joffe und Zudkevitch /30/ vorgeschlagenen Regeln übernommen. Eine Untersuchung von Hlavaty /76/ über verschiedene Mischungsregeln ergab, daß andere in der Literatur vorgeschlagene Kombinationsregeln allgemein weniger gut mit den Experimenten korrespondieren.

Die Mischungsregeln für den Attraktionsparameter $\bar{a}$ eines Gemisches lauten:

$$\bar{a}^+ = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n x_i x_j (1 - \theta_{ij}) a_{ii}^+ a_{jj}^+ \quad \text{mit } a_{ii}^+ = a_i T^{\alpha_i} \quad (48)$$

$$\theta_{ii} = 0.$$

und für das Kovolumen $\bar{b}$:

$$\bar{b} = \sum_{i=1}^n x_i b_i \quad (49)$$

mit x_i als Molanteil der Flüssigkeit. Analoge Ausdrücke für die Gasphase ergeben sich mit y_i anstelle von x_i .

Der Wechselwirkungsparameter θ_{ij} ist jeweils aus einem exp. binären Gleichgewicht zu bestimmen. Er trägt dem Umstand Rechnung,

daß die Wechselwirkungen zwischen zwei verschiedenartigen Molekülen nicht dem geometrischen Mittel aus den Wechselwirkungskräften zwischen dem Molekülen der Reinstoffe entsprechen.

Für bestimmte Anwendungsfälle erwies es sich nützlich, die Mischungsregel für das Kovolumen b -ähnlich wie Schneider und Deiters /77/- um einen Korrekturparameter ζ zu erweitern:

$$\bar{b} = \left(\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n x_i x_j B_{ij} \right)^{0,5} \text{ mit } B_{ij} = b_i b_j (1 - \zeta_{ij}) \text{ und } \zeta_{ii} = 0. \quad (50)$$

Diese Mischungsregel geht für $\zeta_{ij} = 0$ in die einfache Form $\bar{b} = \sum_{i=1}^n x_i b_i$ über.

Folgende Möglichkeiten zur Anpassung der Wechselwirkungsparameter für ein binäres System bei konstantem Druck und Temperatur sind gegeben:

Anpassen von:	freie P a r a m e t e r	vorgegebene P a r a m e t e r
1. Teta an Flüss.phase x	y, θ	x, ζ , P, T
2. Teta an Gasphase y	x, θ	y, ζ , P, T
3. Teta, Zeta an Gas- und Fl.ph.	θ , ζ	x, y, P, T
4. Zeta an Flüss.phase x	y, ζ	θ , x, P, T
5. Zeta an Gasphase y	x, ζ	θ , y, P, T

Für Phasengleichgewichtsberechnungen hat sich eine Anpassung von Teta an die Flüssigphase und in einigen komplizierten Fällen von Teta und Zeta simultan an Gas- und Flüssigphase als ausreichend erwiesen.

5.1.1 Ermittlung der optimalen Wechselwirkungsparameter Teta und Zeta aus Phasengleichgewichten

Joffe und Zudkevitch/30/ behandelten Teta als konstanten Anpassungsparameter, der unabhängig von Konzentration, Druck und Temperatur ist.

Es erhebt sich die Frage, wie weit diese Annahme gerechtfertigt ist. Deshalb wurden für einige binäre Systeme die Wechselwirkungsparameter für jeden exp. binären Punkt bestimmt. In Abb. 32 sind die so erhaltenen Wechselwirkungsparameter für die Systeme Cyclohexan- Trichloräthylen, Tetrachlorkohlenstoff- Trichloräthylen, Methan- Dekan über dem Molenbruch x_1 aufgetragen.

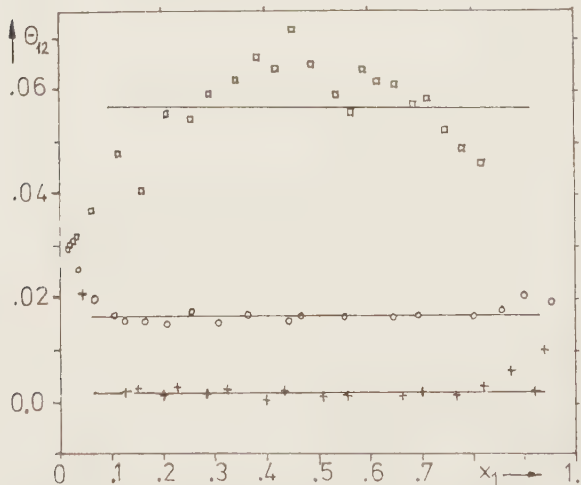


Abb. 32 Teta-werte aus Phasengleichgewichtsdaten über dem Molenbruch x_1

o Cyclohexan (1)-Trichloräthylen (2) $P=1,013$ bar $\bar{\Theta}=0,01703$
 + Tetrachlorkohlenstoff (1)- " $P=1,013$ bar $\bar{\Theta}=0,00196$
 □ Methan (1)-Dekan (2) $T=344K$ $\bar{\Theta}=0,0565$

Aus der grafischen Darstellung ist zu ersehen, daß in erster Näherung der binäre Wechselwirkungsparameter Teta sowohl bei gegebenem Druck, als auch bei gegebener Temperatur für unpolare Systeme unabhängig von der Zusammensetzung ist.

Die stärkere Streuung bei kleinen bzw. großen Konzentrationen dürfte mit der abnehmenden Meßgenauigkeit zusammenhängen. Bei einigen Systemen kann manchmal innerhalb der Streubreite der Meßwerte kein systematischer Verlauf der Tetawerte erkannt werden.

Im folgenden wird daher für Phasengleichgewichtsberechnungen Teta als unabhängig von Konzentration und Druck angenommen. Zur Berechnung der Teta- und Zetawerte wurden die Unterprogramme ANTET und ALLE erstellt, die im Anhang II gelistet sind. Unter Verwendung der oben ermittelten mittleren Teta-werte sind in den folgenden Abbildungen die binären Phasengleichgewichte berechnet worden (Abb. 33, 34, 35)

Für das System Methan-Dekan wurden die sich für den minimalen, maximalen und den statistischen Mittelwert von Teta ergebenden Phasengleichgewichtskurven berechnet, wobei der statistische Mittelwert -trotz stärker schwankender Teta-werte- die exp. Daten am besten beschreibt. Den sichtbarsten Einfluß zeigt Teta bezüglich der Höhe des binären kritischen Punktes, der hier zwischen 408, 383 und 340 bar schwankt (Abb. 35).

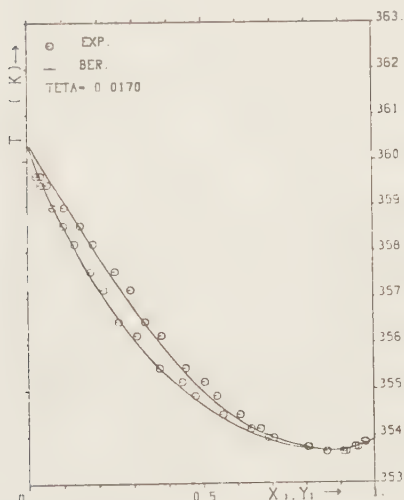


Abb. 33
Phasengleichgewicht im System
Cyclohexan(1) - Trichlorethylen(2)
bei $p=1,013$ bar; exp. Daten /116/

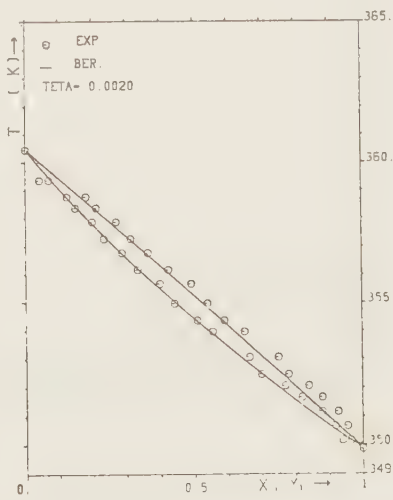


Abb. 34
Phasengleichgewicht im System
 $CCl_4(1)$ - Trichlorethylen(2)
 $P=1,013$ bar; exp. Daten /116/

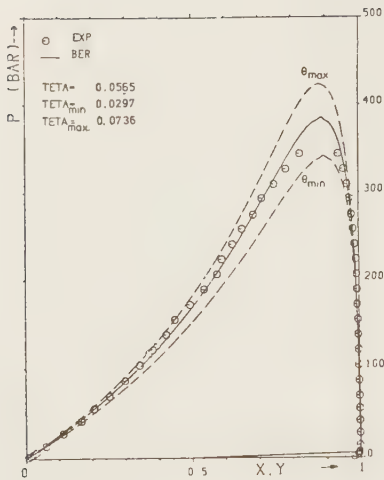


Abb. 35
Phasengleichgewicht im
System Methan (1) - Dekan (2)
exp. Daten /116/ bei 344.2K

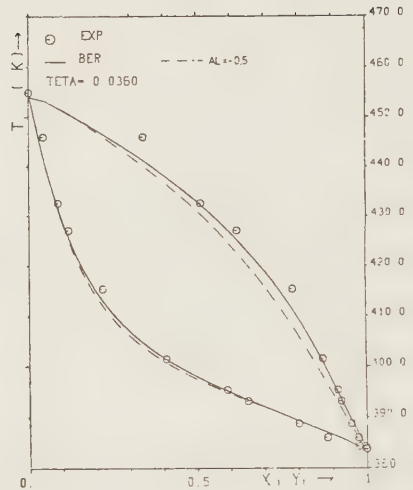


Abb. 36
Phasengleichgewicht im System
Phenol (2) - Toluol (1)
exp. Daten /124/ bei 1.013 bar

Da der in Abb. 32 dargestellte Verlauf der Teta-werte typisch für viele binäre Systeme ist, liegt der Gedanke nahe, anstelle der Auswahl eines einzelnen Anpassungspunktes -soweit möglich- den statistischen Mittelwert und die Standardabweichung σ zu ermitteln.

Es zeigte sich, daß ein guter Teta-wert erhalten wird, wenn zur Eingrenzung der exp. Schwankungen alle diejenigen Punkte eliminiert wurden, deren Teta-wert um mehr als $\pm\sigma/2$ vom statistischen Mittelwert abweicht. Aus dem Rest des Datensatzes wurde das arithmetische Mittel gebildet, das in die Rechnung als binärer Wechselwirkungsparameter eingeführt wurde. Diese Methode hat sich in der Praxis als sehr brauchbar herausgestellt.

Das System Toluol (1)-Phenol(2) bei 1,013 bar z. B. ist mit konstantem Teta-wert berechnet worden (Abb. 36). Da hier eine relativ große Siedepunktdifferenz von ca. 70K vorhanden ist, sind gestrichelt die Ergebnisse der Phasengleichgewichtsbe-
rechnung mit Glg. 20 ($\alpha_1 = -0,5$) eingetragen. Die Be-
schreibung der flüssigen Phase ist in beiden Fällen gut, die
der Gasphase (mit Glg. 21) und $\alpha_1 = -0,52$, $\alpha_2 = -0,68$ be-
friedigend.

Auch bei tiefen Temperaturen, wie sie in der Gaszerlegung und
-reinigung vorkommen, können Gleichgewichte mit konstantem
Teta gut dargestellt werden, wie aus den Abb. 37, 38 zu er-
sehen ist.

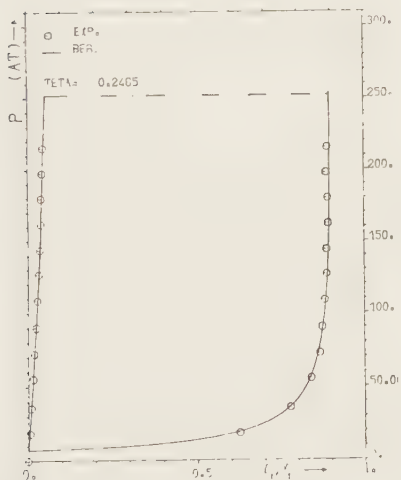


Abb. 37
Phasengleichgewicht im System
Stickstoff(1) - Schwefelwasser-
stoff (2) bei $T=256,4\text{K}$; exp.
Daten /143/

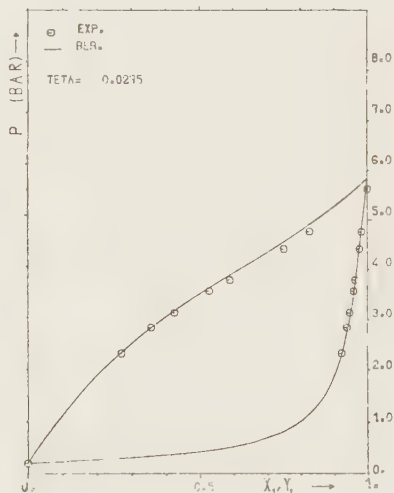


Abb. 38
Phasengleichgewicht im System
Stickstoff (1) - Methan (2) bei
 $T=95,2\text{K}$; exp. Daten /142/

Analog wie zwischen den stoffspezifischen Parametern a und b ist auch eine Korrespondenz zwischen $Teta$ und $Zeta$ festzustellen. Daher ist die Wahl des Parameters $Zeta$ nicht unabhängig von der Korrekturgröße $Teta$. Im allgemeinen kann $Zeta$ gleich Null gesetzt werden.

Wie für $Teta$ gilt auch für $Zeta$, daß der minimale Wert der beste ist. Vor allen Dingen bei der Darstellung von Mehrkomponentensystemen ist es wichtig, daß minimale binäre Korrekturparameter verwendet werden.

Für das System Methan-Dekan ist als Beispiel das Gleichgewicht mit zwei verschiedenen Sätzen der Parameter $Teta$ und $Zeta$ in Abb. 39 aufgetragen. Bis auf den geringfügigen höheren krit. Druck und die etwas verschiedene Gasphasenkonzentration ist für den Satz mit dem größeren Wechselwirkungsparameter eine etwa gleichgute Beschreibung des Phasengleichgewichtes möglich, wie mit $Zeta$ (etwa oder) gleich Null. Als weiteres Beispiel sei die rechnerische Beschreibung des Systems Benzol-CO₂ herangezogen. In Abb. 40 sind neben den Meßwerten im P-x-y-Diagramm die mit verschiedenen Datensätzen für $Teta$ und $Zeta$ bei gleichen Werten von a und b erhaltenen Phasengrenzlinien eingetragen. Man sieht, daß durch Einführung des Parameters $Zeta$ die rechnerische Darstellung der exp. Wert im kritischen Gebiet erheblich verbessert wird ($Teta$ und $Zeta$ wurden simultan an Gas- und Flüssigphase angepaßt).

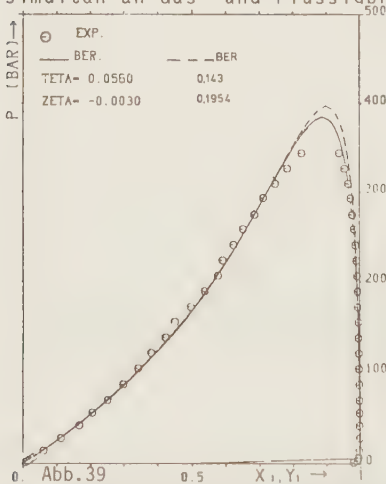


Abb. 39
Phasengleichgewicht im System
Methan(1)-Dekan(2) bei $T = 344,2\text{K}$
exp. Daten /116/

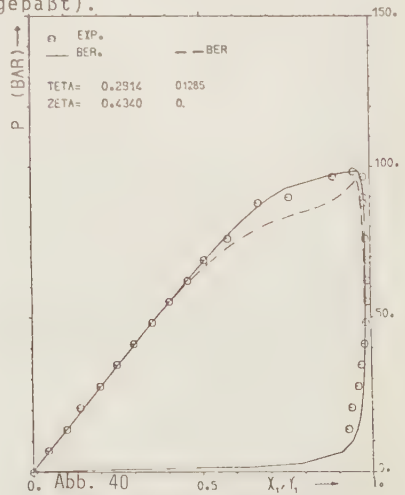


Abb. 40
Phasengleichgewicht im System
Benzol-CO₂(1) bei $T = 333\text{K}$
exp. Daten /134/

5.1.2 Abhängigkeit des Wechselwirkungsparameters von der Temperatur

Bei isobaren Gleichgewichtsrechnungen zeigt sich, daß der Wechselwirkungsparameter $Teta$ in einigen Fällen eine Funktion der Temperatur wird. Meist kann $Teta$ proportional zur reziproken Temperatur angesetzt werden. In die Temperaturabhängigkeit von $Teta$ gehen auch Fehler des Reinstoffparameters $Alpha$ ein. Dadurch ist in vielen Fällen die Temperaturabhängigkeit von $Teta$, die man aus exp. Daten erhält, unsicher. In vielen Fällen ist der Temperatureinfluß auf $Teta$ gering, so daß mit konstanten Werten gerechnet werden kann (wie z.B. am System Chloroform-Toluol (Abb. 41) und bei den beiden Beispielen in Abb. 33, 34).

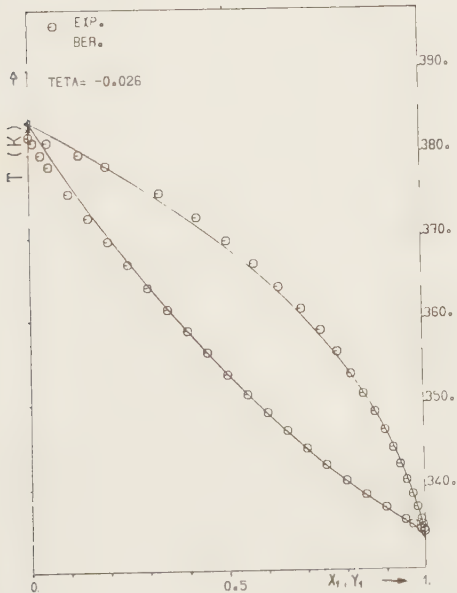


Abb. 41
Phasengleichgewicht im System
Chloroform (1) - Toluol (2) $P=1.013$ bar
exp. Daten /129/

Bei der rechnerischen Darstellung des Phasengleichgewichtes in einem System aus einem überkritischen Gas und einem schwerflüchtigen Stoff wird eine größere Temperaturabhängigkeit des Wechselwirkungsparameters Teta erhalten.

In Abb. 42 ist Teta als Funktion der Differenz der reziproken reduzierten Temperatur der beiden Komponenten des betrachteten Systems aufgetragen. Liegen die reduzierten Temperaturen der Komponenten weit auseinander, liegt ein eindeutiger Gang vor (Linien 1 -15); liegen sie nahe beieinander, ist kein eindeutiger Verlauf zu erkennen (Linien 16-19).

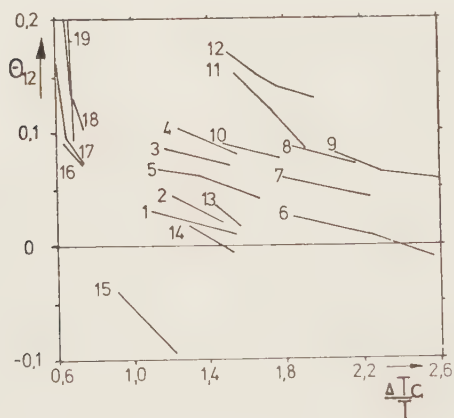


Abb. 42 Wechselwirkungsparameter Teta als Funktion der Differenz der reziproken reduzierten Temperatur aus Phasengleichgewichten mit überkritischen Gasen.

1 Ölsäure - Ethylen	9 Squalan - H2
2 " - F13B1	10 " - CO2
3 " - CO2	11 Spindelöl - Methan
4 " - F13	12 Dibutylphthalat- Methan
5 Dekan - Methan	13 Dimethylformamid - CO2
6 Stearinsäure - Ethylen	14 " - Ethylen
7 Monooleat - Ethylen	15 N-Methylpyrrolidon- H2S
8 " - CO2	16 Methylal - CO2
	17 Athanol - CO2
	18 Tetrahydrofuran - CO2
	19 Aceton - CO2

5.2. Ermittlung von Teta aus anderen Daten

5.2.1 Berechnung von Teta aus Löslichkeitsparametern

In Abb. 43 sind die Wechselwirkungsparameter Teta in Abhängigkeit von der Löslichkeit von CO₂ unter Atmosphärendruck für verschiedene Flüssigkeiten aufgetragen.

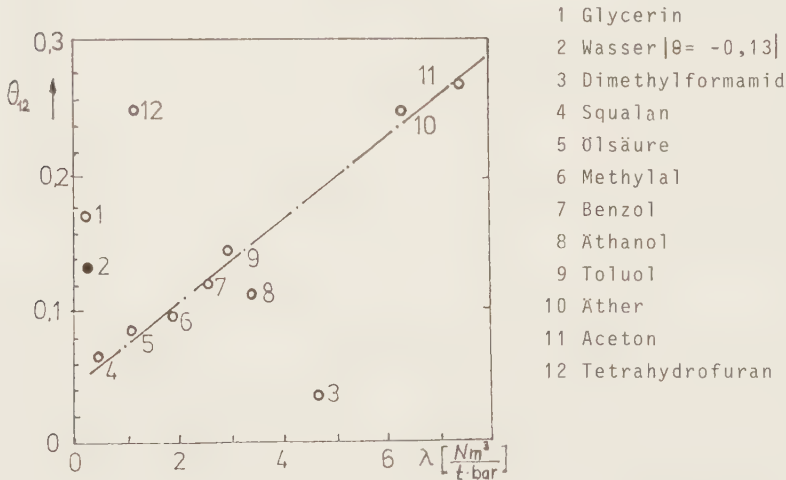


Abb. 43 Wechselwirkungsparameter Teta (aus Phasengleichgewichten mit CO₂ bei 373 K) in Beziehung zur Löslichkeit λ unter Normaldruck

Wenn man von DMF, THF, Glycerin, Äthanol und Wasser absieht, die H-Brückenbindungen ausbilden bzw. mit dem CO₂ Assoziate bilden, besteht ein einfacher Zusammenhang zwischen der Löslichkeit und dem Wechselwirkungsparameter Teta.

In Glycerin u. THF u. Wasser ($\theta = -0,13$) hat CO₂ eine im Vergleich zu den anderen Substanzen bei weitem zu geringe Löslichkeit, während sich in Dimethylformamid weit mehr CO₂ löst, als nach der Größe des Wechselwirkungsparameters erwartet werden sollte.

Liegen genügend Wechselwirkungskonstanten vor, können auf diese Weise erste Anhaltswerte für experimentell nicht untersuchte Systeme gewonnen werden.

5.2.2. Bestimmung von Teta aus Exzeßgrößen

Bei realen Mischungen sind Exzeßwerte von Null verschieden. Das chemische Zusatzpotential $\mu_i^E = \mu_i - \mu_{i,ideal}$ gibt als Ausgangsgröße die Zusammenhänge für alle weiteren Funktionen an:

die freie Exzeßenthalpie $\Delta G^E = \sum_i x_i \mu_i^E$ (51)

die Exzeßenthalpie $\Delta H^E = \sum_i x_i \left(-T^2 \frac{\partial \mu_i^E / T}{\partial T} \right)_{P,x}$ (52)

das Exzeßvolumen $\Delta V^E = \sum_i x_i \left(\frac{\partial \mu_i^E}{\partial p} \right)_{T,x}$ (53)

Zur Berechnung dieser Werte wie auch der Aktivitäts- und Fugazitäts-Koeffizienten wurde das Unterprogramm GEXZES erstellt. Da der Wechselwirkungskoeffizient Teta über die Mischungsregel einen direkten Einfluß auf das chem. Zusatzpotential μ_i^E hat, bietet sich die Bestimmung dieses Parameters aus Exzeßwerten an. Bei symmetrischem Verlauf der Exzeßvolumina lassen sich bei konstanter Temperatur die Teta-werte ermitteln (mit V_{max}^E bei $x \approx 0,5$)/31/.

Bei stärker asymmetrischem Verlauf der Exzeßfunktionen ist diese Methode nicht konvergent und daher unbrauchbar.

Ist Teta stärker temperaturabhängig, so können mit Exzeßenthalpien bei mindestens 2 Temperaturen die Teta-Werte und deren Temperaturabhängigkeit ermittelt werden.

Als Beispiel sei die Ermittlung von Teta aus Gemischvolumina /136/ für das System CO₂ (1)-Tetrahydrofuran (2) bei 329,15K angegeben:

x ₁ (mol/mol)	P(bar)	Teta	
.0105	2.1	.11527	
.0222	3.6	.11018	aus Phasengleichgewichtsdaten: mit x ₁ =0,42 y ₁ =0,969 P=51 bar Teta = 0,11104
.034	5.2	.11206	
.2930	37.2	.11122	
.4203	51.0	.11118	
.9094	85.3	.1110	

Als Zielfunktion wurde nicht die Differenz aus Gemisch- bzw. Exzeßvolumen zu den berechneten Volumina angesetzt:

$$V_{\text{exp}}^E - V_{\text{ber}}^E \stackrel{!}{=} 0. \text{ bzw. } \bar{V}_{\text{exp}} - \bar{V}_{\text{ber}} \stackrel{!}{=} 0 \text{ mit}$$

$$V_{\text{ber}}^E = \bar{V}(x_1, x_2, P, T) - x_1 V_1(P, T) - x_2 V_2(P, T)$$

sondern aus Gründen besserer Konvergenz die Differenz der aus den exp. Daten und der Rechnung ergebenden Attraktionsparameter als Zielfunktion angesetzt.

$$\bar{a}^+(\bar{V}_{\text{exp}}, x_1, x_2, \bar{b}, P, T) - \bar{a}^+(\bar{V}, x_1, x_2, \bar{b}, P, T, \theta) \stackrel{!}{=} 0 \quad (54)$$

Auch dieses Verfahren führt u.U. zu Konvergenzschwierigkeiten, die dann besonderes Vorgehen erforderlich machen.

Empfehlenswert ist hier die Verwendung von grafischen ausgeglichenen Meßwerten.

5.2.3 Bestimmung von Teta aus exp. Dichtemessungen

Liegen keine Gleichgewichtswerte für die flüssige Mischung Lösungsmittel - Schwerflüchtiger Stoff vor, können die Teta-Werte mittels einer Gemischdichtemessung und den Parameterkorrelationen ermittelt werden.

Ausgehend von der gemessenen Dichte der betrachteten Mischung bekannter Zusammensetzung kann mit Hilfe der Gesamtkorrelation der Parameter a^+ der Mischung bestimmt werden. Mit Glg. 48 ergibt sich dann die Wechselwirkungskonstante Teta aus der Mischungsregel:

$$\theta_{12} = 1 - \frac{a^+ - x_1^2 a_{11}^+ - x_2^2 a_{22}^+}{2x_1 x_2 (a_{11}^+ \cdot a_{22}^+)^{0,5}} \quad (55)$$

Für das pseudoternäre System, das als schwerflüchtige Komponente ein Gemisch aus Öl- und Stearinsäure und als leichtflüchtige Komponente Benzol enthält, wurde aus dem Molvolumen der Teta-wert für das pseudobinäre Gemisch zu $\theta = -0.125$ bei 100°C ermittelt.

Unter Verwendung der Reinstoffdaten und aller Wechselwirkungsparameter zwischen CO_2 -Benzol, CO_2 -Öl-/Stearinsäure wurde das Gleichgewicht im pseudoternären System berechnet (Abb. 44). Die ausgezogene Linie in Abb. 44 sind die berechneten Werte, die exp. Daten /111/ sind für die Flüssigphase mit (o), für die Gasphase mit (◇) gekennzeichnet. Die Übereinstimmung zwischen Rechnung und Experiment ist befriedigend.

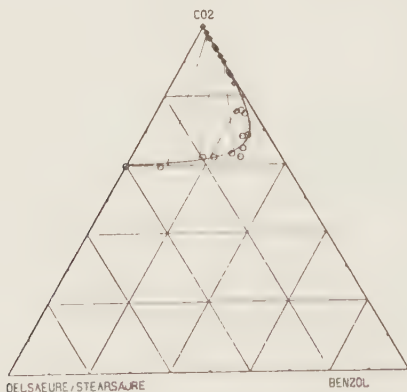


Abb. 44
Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht im pseudoternären System CO_2 /Benzol/Öl-Stearinsäuregemisch. Ausgezogene Linie berechnet mit Gleichung 21
 $P = 150 \text{ bar}$; $T = 373,2 \text{ K}$

5.2.4 Beziehung zwischen Teta und der NMR-Verschiebung

Die Lösungsmittelleffekte in der ^1H -NMR-Spektroskopie dürfen dann als besonders ausgeprägt erwartet werden, wenn spezifische, starke Wechselwirkungen zwischen Gelöstem und Lösungsmittel wirksam werden. In diesem Fall wird man gleichzeitig mit starken Abweichungen in der statistischen Verteilung der beiden Molekülarten rechnen müssen. Ein starker Lösungsmittelleffekt in der chemischen Verschiebung sollte daher mit einem größeren Asymetrieparameter Teta verknüpft sein. Diese Vermutung wird qualitativ bestätigt. So ist beispielsweise bei Schroer und Lippert /80/ für eine Lösung von 1% Trichloräthylen in Tetra-chlorkohlenstoff die chemische Verschiebung bei 360 K mit $\Delta\nu=0,08\text{ppm}$ relativ gering. Der Asymetrieparameter Teta ist mit 0,0027 ebenfalls sehr klein. Zum Vergleich beträgt in einer Lösung von 1% Trichloräthylen in Cylohexan bei 360K die chemische Verschiebung $\Delta\nu=0,5214\text{ ppm}$ und der Teta-Wert 0,0172. Teta ändert sich etwa um Faktor 6,4, dasselbe gilt auch für die chemische Verschiebung.

Als weiteres Beispiel sei das System Chloroform - Benzol angeführt. Die bei verschiedenen Konzentrationen gemessenen chemischen Verschiebungen /81/ sind in Abb. 45 wiedergegeben.

Die beobachtete Resonanzfrequenzabweichung betrug max. 1ppm. Aus Phasengleichgewichtsberechnungen wird ein Teta von 0,025 erhalten. Die Auftragung der $\Delta\nu$ -Werte zeigt, daß $\Delta\nu$ mit der Konzentration in etwa gleicher Weise variiert, wie der Parameter a^+ der Glg. 48 für das Gemisch.

Nach Radeglia, Dähne /82/ zeigen Moleküle ein einheitliches Wechselwirkungsverhalten, wenn sich die Konzentrationsverschiebung unterschiedlich gebundener Kerne, proportional zueinander ändert.

Demnach ist qualitativ ein Zusammenhang zwischen dem Lösungsmittelleffekt der chemischen Verschiebung und dem van der Waals'schen Wechselwirkungsparameter gegeben. Die Asymmetrieparameter, die für die Abweichung von der idealen Mischung charakteristisch sind, stimmen in der Größenordnung überein. Es dürfte daraus der Schluß zulässig sein, daß neben den Einflüssen des polaren Reaktionsfeldes van der Waals -Kräfte einen bedeutenden Einfluß auf die chemische Verschiebung von ^1H -Signalen haben.

Kietz und Bittrich /83/ untersuchten in neuerer Zeit weitere Zusammenhänge zwischen der chem. ^1H -Verschiebung und Gittermodellen nach Guggenheim /84/ und dem UNIQUAC-Modell /54/. Sie fanden einen schematischen Zusammenhang zwischen der Molenbruchabhängigkeit der chemischen Verschiebung und der molaren freien Enthalpie.

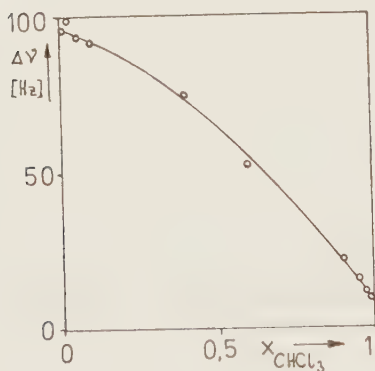


Abb. 45
Abhängigkeit der ^1H -Verschiebung (Hz) bei Erregerfrequenz 100MHz und 25°C von der Konzentration x_1 (mol/mol) am System Chloroform (1) -Benzol (2).

Versuche, einen Zusammenhang von Θ als Abweichung vom statistischen Mittel (der Molekülverteilung) zu den Parametern der Wilsongleichung zu finden, brachten geringen Erfolg.

Zwar sind schematische Zusammenhänge wie die Abhängigkeit von der Temperatur zu erkennen, weitere Beziehungen aber explizit nicht darstellbar. Danach sollte der Logarithmus (Θ) eine Funktion der reziproken Temperatur sein. Dies würde bedeuten, daß nur positive Θ -Werte existieren dürften. Tatsächlich erhalten einige Autoren (je nach verwendeter Mischungsregel über a , T_C oder anderer Ansätze) meist positive Werte /95, 31/.

Die Ergebnisse der Θ -Berechnungen dieser Arbeit zeigen (mit Ausnahmen) nur positive Werte bei Systemen mit überkritischen Gasen (siehe Abb. 42) bei höheren Drücken.

Das Streuen der Θ -werte und die Mehrdeutigkeit der optimierten Wilsonparameter (bananenförmiger Verlauf) lassen keinen analytisch darstellbaren Zusammenhang erkennen.

6. Anwendung der Zustandsgleichung auf schwerflüchtige Substanzen

6.1 Berechnete Phasengleichgewichte mit Hilfe der Parameterkorrelationen

Die Dichte eines komprimierten Gases ist ein entscheidender Faktor für seine Lösungseigenschaften; daher ist es notwendig, daß die Dichte von der verwendeten Zustandsgleichung beschrieben wird. Für die Löslichkeit des schwerflüchtigen Stoffes in einem Gas sind neben Molgewicht und Dichte auch stoffspezifische Wechselwirkungskräfte zwischen den Molekülen des komprimierten Gases und dem schwerflüchtigen Stoff von Bedeutung.

Die kritischen Temperaturen können im allgemeinen als brauchbares Maß für die Größe dieser Kräfte angesehen werden /22/. In Abb. 46 ist die Löslichkeit zweier schwerflüchtiger Stoffe in verschiedenen Gasen unter den angegebenen Bedingungen über der Gasdichte aufgetragen. Wie Abb. 46 zeigt, nimmt die Löslichkeit in der Gasphase mit steigender Dichte zu.

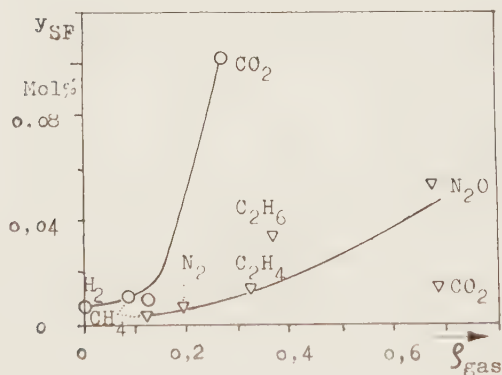


Abb. 46 Löslichkeit von Squalan (o) bei 200°C, 200 bar /112/ und Palmöl (v) bei 70°C, 200 bar in verschiedenen Gasen aus exp. Daten.

An den folgenden Abbildungen sei die gute Wiedergabe der exp. Gleichgewichtsdaten für Systeme überkritisches Gas - schwerflüchtiger Stoff gezeigt, wobei als schwerflüchtiger Stoff außer organisch reinen Stoffen auch Naturstoffe, techn. reine Stoffe und Stoffgemische betrachtet werden, deren stoffspez. Parameter mit Hilfe der Parameterkorrelationen (Gleichungen 38, 39, 40) ermittelt wurden.

Als exp. Daten wurden weitgehend die am Institut gemessenen Daten verwendet.

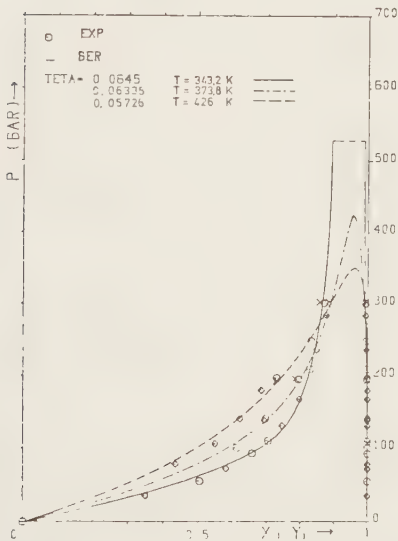


Abb. 47
Phasengleichgewicht im System $\text{CO}_2(1)$ -Squalan (2) bei mehreren Temperaturen; exp. Daten /106/



Abb. 48
Phasengleichgewicht im System $\text{CH}_4(1)$ - Dioctylphthalat (2) bei mehreren Temperaturen; exp. Daten /114/

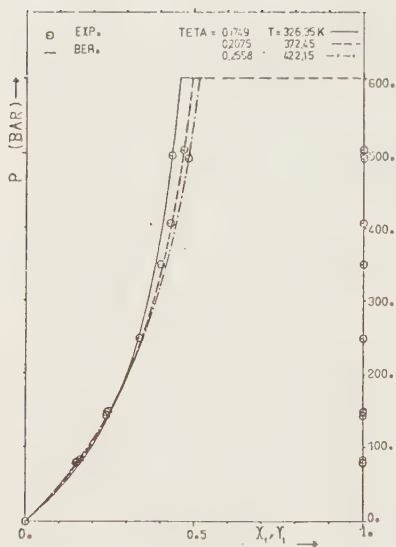


Abb. 49
Phasengleichgewicht im System
Tri-o-kresylphosphat (2)-
Methan (1) bei versch. Tempe-
raturen; exp. Daten /114/

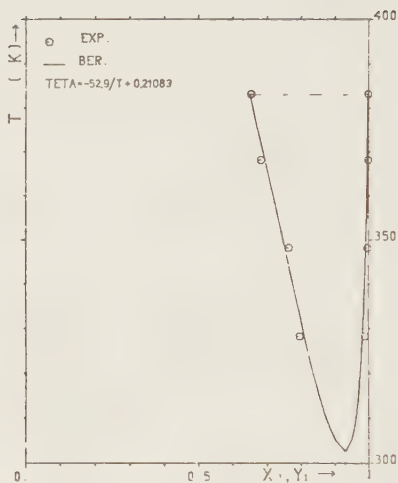


Abb. 50
Phasengleichgewicht im System
Äthan (1) - Mineralöl B(2) bei
P=100 bar; exp. Daten /13, 109/

Die gute Beschreibung von Phasengleichgewichten von Stoffgemischen mit überkritischen Gasen unter Anwendung der Korrelationsgleichungen sei in Abb. 50 am System Äthan und einer Mineralölfraction gezeigt. Die rechnerische Beschreibung z.B. solcher Phasengleichgewichte ist eine notwendige Grundlage zur Auslegung von Hochdruck-trennanlagen.

In den Abb. 51-54 sind Gleichgewichte mit Stoffen von bedingt bekannter Zusammensetzung aufgetragen, deren Parameter über Gleichung 38-40 mit Dichte und Molgewicht ermittelt wurden.

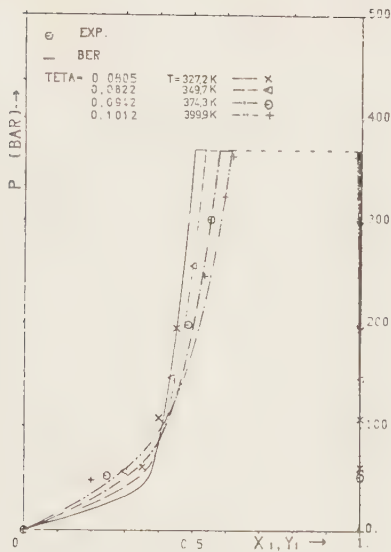


Abb. 51 Phasengleichgewicht im System F13(1) - Ölsäure (2) exp. Daten /109/

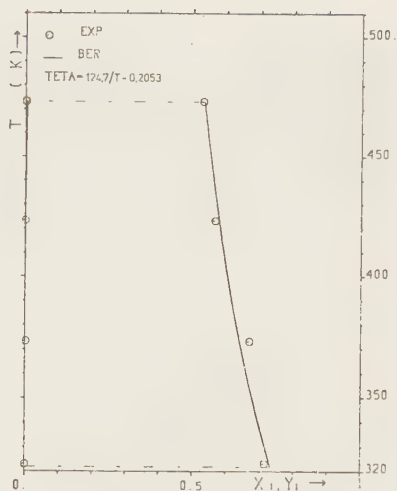


Abb. 52 Phasengleichgewicht im System Spindelöl M (1) - Methan (2) P=200 bar exp. Daten /112/

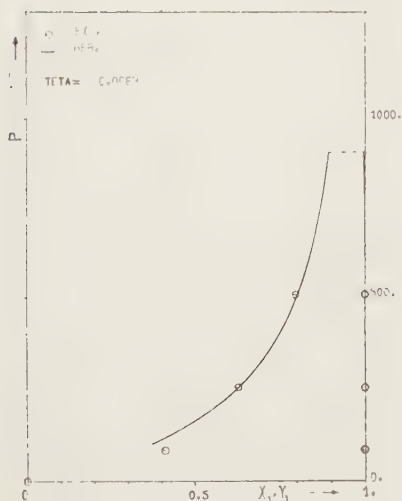


Abb. 53 Phasengleichgewicht im System Biskin (2) - Methan (1) T=374 K exp. Daten /109/

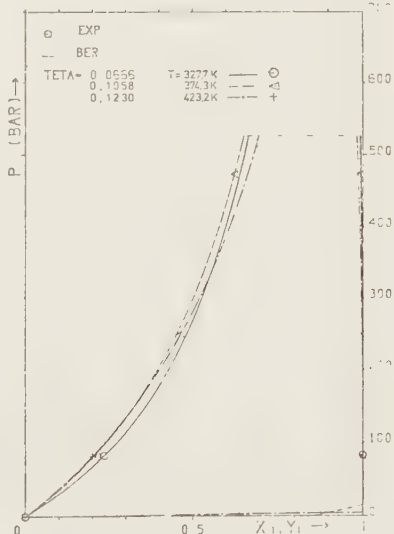


Abb. 54 Phasengleichgewicht im System Methan (1) - Spindelöl (2) bei mehreren Temperaturen; exp. Daten /109/

Das System Äthylen - Polyäthylen (mittl. Molgewicht 740, $R_0=0,82166$ bei 393,2K) wurde für Polyäthylen mit Parametern aus den Korrelationsgleichungen berechnet. Die Abweichungen der berechneten Konzentrationen liegen bis 500 bar bei 0,95% für die Flüssig- und 0,33% für die Gasphase; der binäre kritische Punkt bei ca. 660 bar wird nicht wiedergegeben.

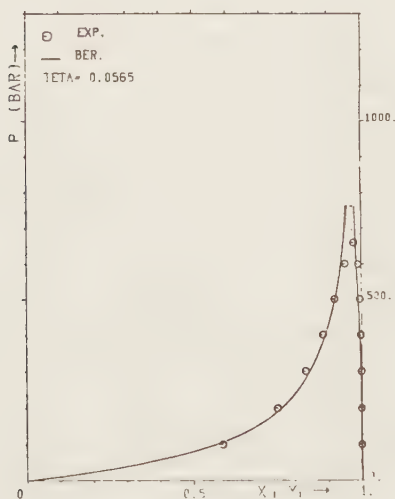


Abb. 55 Phasengleichgewicht im System
Äthylen (1) - Polyäthylen (2)
bei $T=393,2\text{K}$; exp Daten /144/

Als Beispiel für Gleichgewichte von Gasen mit Stoffgemischen wie Palmöl, einem Glyceridgemisch aus Mona-, Di- und Triglyceriden mit einem mittlerem Molekualrgewicht von ca. 780, seien in den Abb. 56-59 die mit den Korrelationsgleichungen berechneten Phasengleichgewichte mit den exp. Daten /113/ verglichen.

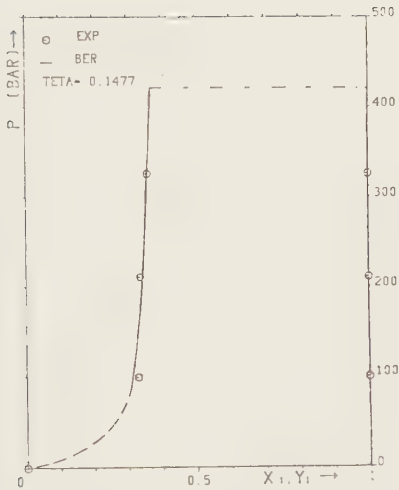


Abb. 56 Phasengleichgewicht im System Frigen 13(1) - Palmöl (2) bei $T=343K$ exp. Daten /113/

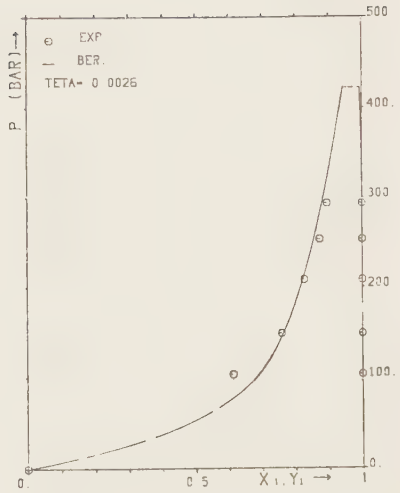


Abb. 56 Phasengleichgewicht im System Äthylen(1) - Palmöl (2) bei $T=343K$ exp. Daten /113/

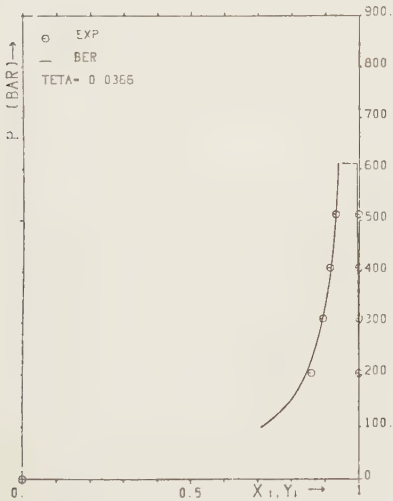


Abb. 58 Phasengleichgewicht im System CO_2 (1) - Palmöl (2) bei $T=348K$; exp. Daten /113/

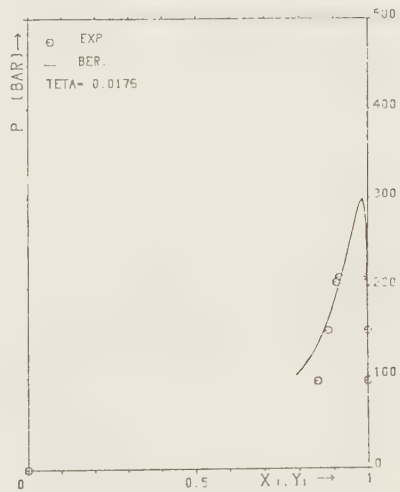


Abb. 59 Phasengleichgewicht im System Stickoxidul (1) - Palmöl (2) bei $T=343K$ exp. Daten /113/

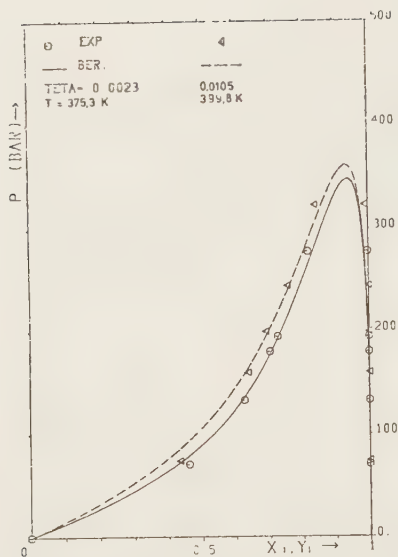


Abb. 60 Äthylen (1) - Stearinsäure (2); exp. Daten /109/

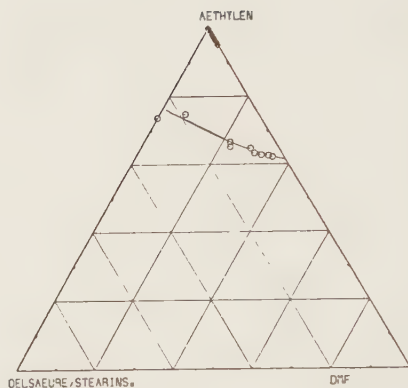


Abb. 61
Quasiternäres Phasengleichgewicht im System Öl/Stearinsäure -DMF-Äthylen bei $P=192,2$ bar, $T=348$ K; exp. Daten /109/

In den Abb. 60, 61 sind Gleichgewichte mit Stearinsäure - Äthylen bzw. einem quasiternären Gemisch aus Öl-/Stearinsäure (entsprechend dem Fettsäuregemisch aus Sojaölfettsäure SJ05) mit Äthylen und Dimethylformamid (DMF) berechnet. Die Übereinstimmung mit den exp. Daten ist gut.

Die Gasphasenlöslichkeit von biochemischen Stoffen, wie Vitamin-E-acetat in CO₂ bei Temperaturen zwischen 293 und 313 K ist in Abb. 62 aufgetragen. Die rechnerische Beschreibung der Daten von Alwani /85/ gelingt wegen der Wasserstoffbrückenbindung des Vitaminacetats erst, wenn das aus der Flüssigkeitsdichte ermittelte Kovolumen etwa mit dem Faktor 1,87 vergrößert wird. Die Parameter des α -Tocopherol-acetates wurden mit Gleichung 38-40 ermittelt.

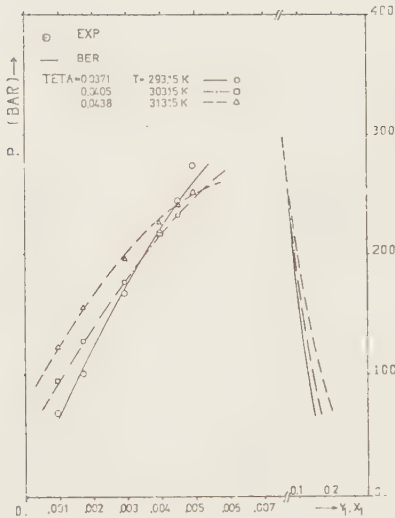


Abb. 62

Phasengleichgewicht im System
Tocopherolacetat (1) - CO₂ (2)
bei mehreren Temperaturen;
exp. Daten /85/

Bei der Parameterermittlung aus Reinstoffdaten wird vorausgesetzt, daß die Meßdaten an Hand von reinen Stoffen gewonnen wurden. Häufig ist diese Voraussetzung jedoch nicht erfüllt. Vielfach ist man auch am Phasenverhalten von Stoffgemischen interessiert, die aus einer Gruppe von Stoffen etwa gleichen Molekulargewichtes und von Stoffen mit stark verschiedenen Molekulargewichten bestehen, wie z.B. beim System Öl-/Stearinsäure - Aceton - CO₂ mit den Molgewichten 282/284,5 - 58 - 44.

Für solche -im Molekulargewicht nur geringfügig unterschiedlichen- Stoffgruppen können bei Kenntnis von Dichte und mittlerem Molekulargewicht die Parameter aus den Gesamtkorrelationen ermittelt und mit Erfolg zur Darstellung der Phasengleichgewichte verwendet werden. Damit ergibt sich eine Möglichkeit, die Parameter bzw. eines nicht genau definierten Gemisches aus Triglyzeriden der C18-Fettsäuren zu bestimmen. So enthalten z.B. Palmöl 85%, Sojaöl 98% und Sonnenblumenöl etwa 95% Triglyceride.

Für das System CO₂-Aceton und ein Gemisch von Mono-, Di- und Triglyceriden ist die Voraussetzung pseudoternär zu rechnen nicht mehr gegeben, weil die Molgewichte des Mono- und Triglycerides sehr weit auseinander liegen (374, 656, 940). Die Parameter, die für die Fettsäureglyceride aus Gemischdichte und Molgewicht berechnet wurden, beschreiben zwar die quasiternäre Phasengrenzkurve (Binodalkurve), zeigten aber doch deutliche Abweichungen der berechneten von den experimentellen Konoden.

Wenn man die Trennung von Monoglycerid aus dem Glyceridge-misch beschreiben will, muß man selbstverständlich die einzelnen Komponenten in der Rechnung erfassen und als System mit 5 Komponenten behandeln. Moricet /86/ hat deswegen die Parameter der Glyceride aus den quasiternären Phasengleichgewichtsdaten aufgespalten und unter der Bedingung optimiert, daß auch die Trennfaktoren (bis zu einem max. Acetongehalt von 16 Gew.%) richtig wiedergegeben werden (Abb. 63).

Die für die Gewinnung der Reinstoffparameter verwendeten Gleichgewichtsdaten mußten deshalb auf den Acetongehalt von 16% beschränkt werden, weil die exp. ternären Daten in der Nähe des krit. Punktes relativ unsicher sind und auch wenige Meßpunkte vorliegen.

Obwohl die verwendeten exp. Daten aufgrund der schwierigen Analytik noch gewisse Schwankungen haben können, ist es erstaunlich, daß auch die aus Gleichgewichtsdaten ermittelten Parameter (Tab. 7) in der Korrelation passen (Abb. 63b).

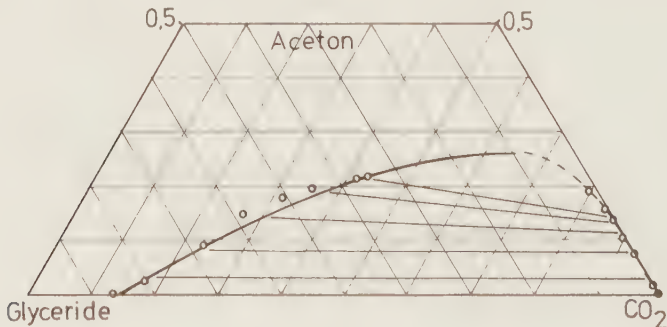


Abb. 63 a Phasengleichgewicht im System Ölsäureglyceride-Aceton-Kohlendioxid bei 130 bar und 373 K in Gewichtsanteilen
exp. Daten /109/, ber. Kurve /86/

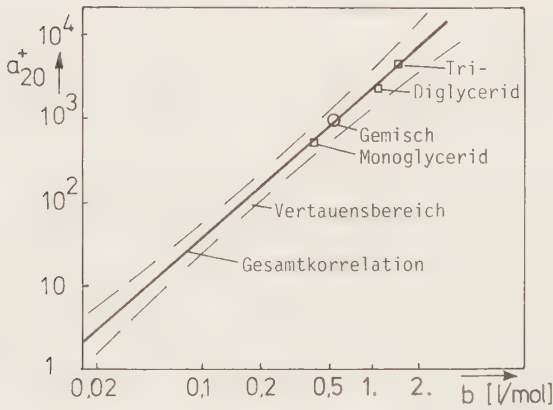


Abb. 63 b Aus Phasengleichgewichten ermittelte Parameter (Tab. 7) in Gesamtkorrelation eingetragen.

Stoff:ölsäureglyceride	Molgew.	a l ² bar/mol ²	b l/mol	α
Monoglycerid	356,5	131922,0	0,45352	-0,95210
Diglycerid	621,1	1551166,0	1,02189	-1,146283
Triglycerid	885,6	4625468,8	1,43116	-1,232366
Glyceridgemisch	391,9	416243,2	0,58826	-1,042636

Tab. 7 Parameter der ölsäureglyceride, aus ternärem Phasengleichgewicht bei 373K, 130 bar berechnet /86/, (α aus Korrelation vorgegeben).

Da viele Naturstoffe, die für die Gasextraktion interessant sind, bei tiefen Temperaturen in fester Form vorliegen, besteht ein Interesse daran, zu prüfen, ob mit Hilfe einer Zustandsgleichung auch Dampf- Fest-Gleichgewichte berechnet werden können.

Für ein Gleichgewicht zwischen einer flüssigen ('') und festen Phase (") gilt neben der Bedingung der konstanten Temperatur und des Druckes die Beziehung

$$\mu_i' = \mu_i'' \quad (56)$$

Die hier vorgeschlagene Zustandsgleichung beschreibt aber keinen speziellen Phasenübergang fest-flüssig, so daß der Dampfdruck des Feststoffes als der, der unterkühlten Flüssigkeit angesetzt wird (d.h. Extrapolation der Dampfdruckkurve über den Schmelzpunkt hinaus). Ist die Differenz des hypothetischen Druckes zum Sublimationsdruck nicht zu groß, können die Gleichgewichte beschrieben werden.

Für Naphtalin wurden die Parameter durch Anpassen an die Dichte und 2 Dampfdrucke des flüssigen Naphtalins ermittelt. Mit diesen Parametern wurde das Phasengleichgewicht für das System Naphtalin-Äthylen zwischen 285 und 318 K und das System Naphtalin-CO₂ bei 328K berechnet und exp. Daten [133/ verglichen.

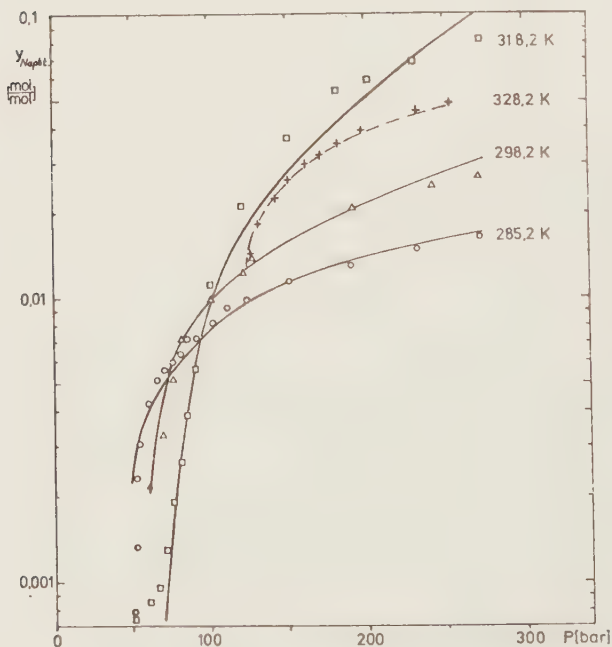


Abb. 64

Löslichkeit von
Naphtalin in über-
kritischem Äthylen
bzw. CO₂
nach Tsekanskaya [133/
berechnet mit Glg. 21

Teta:	Temp.
0,0715	285,2 K
0,0576	298,2 K
0,0275	318,2 K
0,1034	328,2 K

Wie aus Abb. 64 zu ersehen, ist die Übereinstimmung zwischen Rechnung und Experiment befriedigend.

Die starke Änderung der Löslichkeit von Naphtalin mit dem Druck und der Temperatur beruht auf 2 entgegengesetzten Effekten: der Dampfdruck von Naphtalin steigt mit der Temperatur an, wohingegen die Dichte und damit die Lösekraft des Gases abnimmt. Der erste Effekt dominiert bei hohem Druck, der letztere bei niederem Druck.

Weitere Gaslöslichkeiten wurden in Systemen mit Coffein ($F_p=536,7$ K) Salicylsäure ($F_p=432$ K), Benzoesäure ($F_p=395$ K), Cumarin ($F_p=344$ K) und überkritischem CO₂ bei 313 K berechnet und mit exp. Daten von Stahl und Schilz /96/ verglichen.

In der Publikation fehlen nähere Angaben über den Gehalt der Substanzen an Wasser. Nach den angegebenen Löslichkeiten des Coffeins in CO₂ liegt die Vermutung nahe, daß Wasserdampf zugegen war. Die Rechnungen berücksichtigen die Anwesenheit von Wasserdampf nicht.

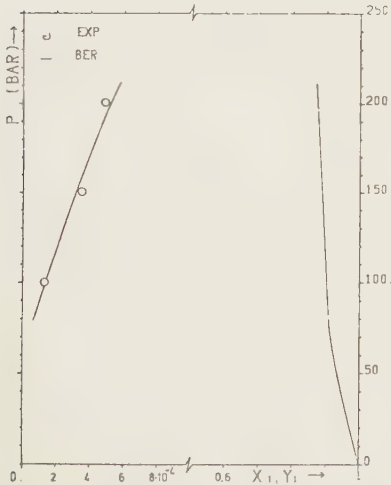


Abb. 65
Phasengleichgewicht im System
Salicylsäure (1) - CO₂ (2) bei
T=313.2 K, exp. Daten /96/



Abb. 66
Phasengleichgewicht im System
Benzoesäure (1) - CO₂ (2) bei
T=313.2 K, exp. Daten /96/

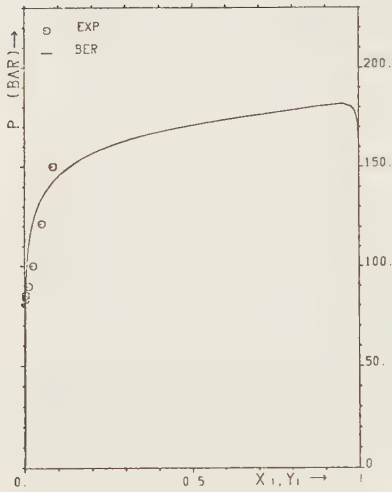


Abb. 67
Phasengleichgewicht im System
Cumarin (1) - CO₂ (2) bei
T=313.2K, exp. Daten /96/

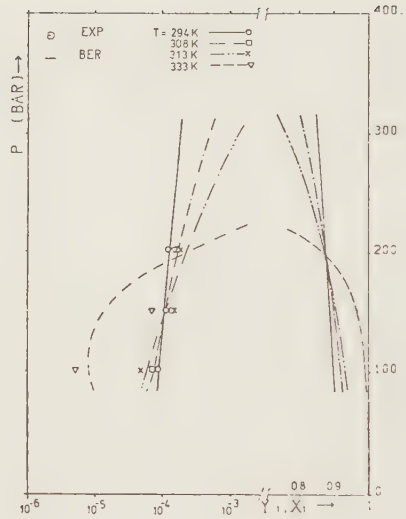


Abb. 68
Phasengleichgewicht im System
Coffein (1) - CO₂ (2) bei mehreren
Temperaturen.

6.2 Rechnerische Darstellung von Absorptionsgleichgewichten mit der vorgeschlagenen Zustandsgleichung

Die Beschreibung von Absorptionsgleichgewichten mit techn. interessanten Wasch- und Lösungsmitteln gilt als besonders schwierig /88, 127/.

So lassen sich z.B. Gleichgewichte für die Druckwäsche mit N-methylpyrrolidon oder Dimethylformamid mit der UNIFAC-Methode /56/ überhaupt nicht berechnen, da noch keine Parameter existieren /82/ und die Druckabhängigkeit nicht wiedergegeben werden kann.

Rivas und Prausnitz /90/ konnten die Löslichkeit von CO₂ und H₂S in verschiedenen Absorptionsmitteln mit Hilfe mehrerer Gleichungsansätze (Henry, Margules, chem. Gleichgew.) für Drucke kleiner 1 bar beschreiben. Mit der hier vorgeschlagenen Zustandsgleichung können solche Gleichgewichte innerhalb der exp. Streuungen auch bei hohen Drücken gut beschrieben werden.

Wie in Abb. 69, 70 gezeigt, lassen sich z.B. die Gleichgewichte von H₂S mit Tri-n-butylphosphat (TBP) und H₂S mit N-Methylpyrrolidon (NMP) über einen Temperaturbereich von ca. 200K gut beschreiben.

Für das System H₂S-NMP ist zur besseren Wiedergabe ein temperaturabhängiger Teta-wert anzusetzen. Die gestrichelte Linie zeigt die Ergebnisse mit konstantem Teta.

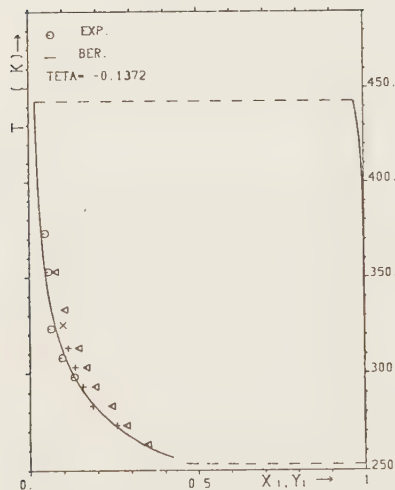


Abb. 69
Phasengleichgewicht im System
H₂S (1) - Tri-n-Butylphosphat (2)
P_j = 0,9814 bar, exp. Daten:
○ /108/ , + △ /124/

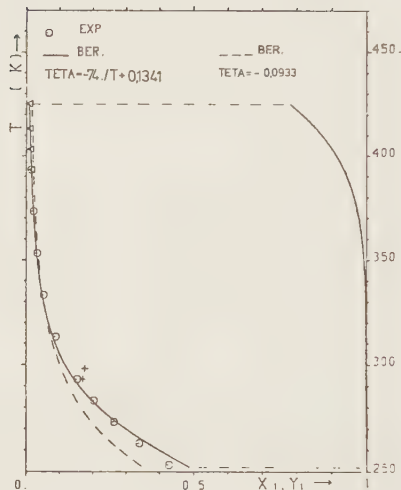


Abb.70
Phasengleichgewicht im System
H₂S (1) - N-Methylpyrrolidon (2)
P_j = 0.98 bar, exp. Daten: /124/

Für höhere Partialdrücke wurde das System H₂S-TBP bei 313 und 333 K berechnet und mit exp. Werten verglichen. Die berechnete Flüssigphase mit konstantem Teta ist in Abb. 71 als gestrichelte Linie eingetragen und beschreibt die exp. Daten im Rahmen der Streuungen bei ca. 1 bar. Eine gute Darstellung wird erhalten, wenn die Absorptionseffekte durch Wasserstoffbrückenbindungen mit variablem Teta berücksichtigt werden (s.Kap. 7)

In Abb. 72 sind nach dieser Methode für 2 Temperaturen die berechneten Löslichkeitgleichgewichte für das System H₂S - TBP eingetragen. Wie Abb. 72 zeigt, können solche Gleichgewichte auch bei hohen Partialdrücken gut beschrieben werden.

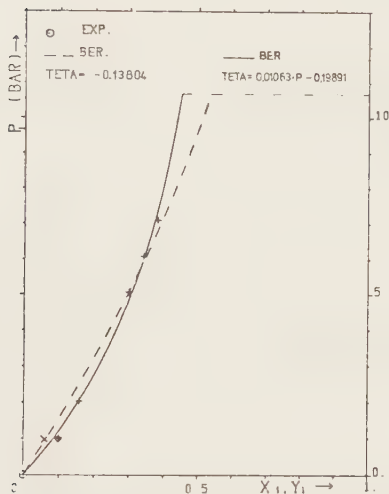


Abb. 71

Absorptionsgleichgewicht
im System H₂S(1)-TBP(2)
bei T=333,2K;

Teta=Konst. ---

———— Teta=f(P)

exp. Daten: +/107/, x/124/,

◇/108/

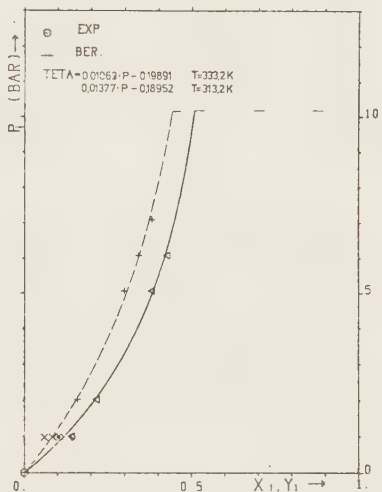


Abb. 72

Absorptionsgleichgewicht im
System H₂S (1)-TBP (2)
bei T=313,2K und 333,2K

exp. Daten wie Abb. 71, ◇/107/

6.3 Anwendung der Zustandsgleichung auf andere Gleichgewichte (Gas-Gas- und Flüssig-Flüssig-Gleichgewichte)

Bei Gleichgewicht sind die chem. Potentiale einer Komponente i in den koexistierenden Phasen einander gleich. Es gilt:

$\mu_i^1 = \mu_i^2$ für 1,2 als Gas-Gas-bzw. Flüssig-Flüssigphase.

Die Zielfunktion bleibt deshalb wie in den vorausgegangenen Phasengleichgewichtsberechnungen gleich, nur die Molvolumina der entsprechenden Phasen müssen als Integrationsgrenze eingesetzt werden.

6.3.1 Gas-Gas-Gleichgewichte

Gas-Gas-Gleichgewichte wurden u.a. von Jeschke und Schneider /100/ vermessen. Am System Propan-Tetrafluorkohlenstoff bei $T=220\text{K}$ hat sich gezeigt, daß zur Beschreibung von GG-Gleichgewichten beide Wechselwirkungsparameter Teta und Zeta benötigt werden.

Da die PVT-Daten für Propan in keiner der vorhandenen Datensammlungen als sehr zuverlässig schienen, kann auch eine Extrapolation auf mehr als 2000 bar im Gasvolumen nicht sehr zuverlässig sein.

Die in Abb. 73 ausgezogene Kurve wurde deshalb mit Teta, Zeta als Funktion des Druckes, die gestrichelte Linie mit konstanten Werten berechnet.

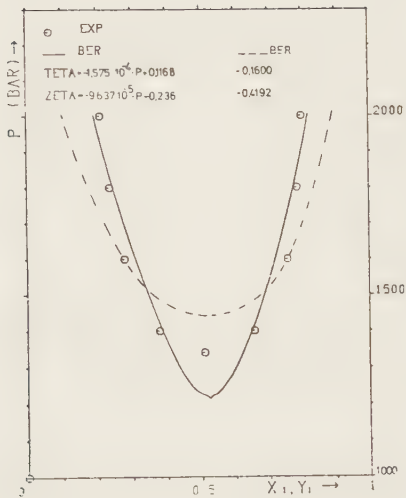


Abb. 73
Gas-Gas-Gleichgewicht
Propan-Tetrafluormethan $T=220K$
exp. Daten: /100/

Ein weiteres Gas-Gas-Gleichgewicht (CO_2 -Wasser bei 540,2 K) bei Drücken größer 3500 bar ist in Abb. 89 wiedergegeben.

6.3.2 Flüssig-Flüssig-Gleichgewichte

Es wurden 7 verschiedene Flüssig-Flüssig-Gleichgewichte bei Normaldruck berechnet und mit den Daten aus der Datensammlung von Sørensen, Arlt /135/ verglichen.

Die in den Abbildungen 74-80 gestrichelt eingetragenen Kurven sind mit konstantem Teta und Zeta berechnet worden; die ausgezogenen Kurven mit Teta, Zeta als Funktion von der Temperatur.

Da bei LL-Gleichgewichten die Molvolumina der koexistierenden Phasen sich nur um wenige cm³ unterscheiden (s.Tab.8, berechnete Werte für das System Anilin-MCP) ist der Einfluß der Wechselwirkungsparameter Teta und vor allem Zeta auf das Volumen entscheidend.

NR	BERECHNETE WERTE			l/mol	
	X1	1-X2	T (K)	VL1	VL2
1	.09394	.82241	288.160	.1085	.0920
2	.09863	.81738	288.960	.1084	.0921
3	.10356	.81215	289.760	.1084	.0923
4	.10874	.80671	290.560	.1083	.0924
5	.11420	.80105	291.360	.1082	.0926
6	.11995	.79515	292.160	.1082	.0927
7	.12601	.78899	292.960	.1081	.0929
8	.13241	.78254	293.760	.1080	.0930
9	.13917	.77580	294.560	.1079	.0932
10	.14633	.76872	295.360	.1078	.0934
11	.15392	.76127	296.160	.1076	.0936
12	.16198	.75343	296.960	.1075	.0938
13	.17055	.74514	297.760	.1074	.0940
14	.17969	.73635	298.560	.1072	.0943
15	.18948	.72701	299.360	.1070	.0945
16	.19997	.71704	300.160	.1068	.0948
17	.21129	.70633	300.960	.1066	.0950
18	.22354	.69479	301.760	.1064	.0953
19	.23688	.68224	302.560	.1061	.0957
20	.25154	.66848	303.360	.1058	.0960
21	.26781	.65322	304.160	.1054	.0964
22	.28614	.63602	304.960	.1050	.0968
23	.30724	.61616	305.760	.1046	.0973
24	.31427	.60951	306.000	.1044	.0975
1	.08948	.82726	287.360	.1085	.0918
2	.08523	.83192	286.560	.1086	.0917
3	.08118	.83645	285.760	.1086	.0916
4	.07732	.84081	284.960	.1086	.0915
5	.07364	.84503	284.160	.1086	.0914
6	.07012	.84911	283.360	.1086	.0912
7	.06677	.85306	262.560	.1087	.0911
8	.06452	.85575	282.000	.1087	.0911

Tab. 8

Berechnete Gleichgewichtskonz. für das System Anilin (1) - Methylcyclopentan (2) bei 1.013 bar (mit Gleichgew. volumina)

Werden die Wechselwirkungsparameter Teta und Zeta an jeden exp. Punkt angepaßt, so ergibt sich ihre Temperaturabhängigkeit. Diese Temperaturabhängigkeit läßt sich in allen untersuchten Flüssig-Flüssig-Gleichgewichtsberechnungen durch einen einfachen linearen Ansatz mit der reziproken Temperatur beschreiben. Dabei lagen die Korrelationskoeffizienten fast durchweg zwischen 0,95 und 0,99, d.h. zur Parameterermittlung genügen 2 exp. Punkte.

In Tab. 9 ist für das System Anilin-Hexan der aus den exp. Daten ermittelte Teta- und Zeta-Wert mit den aus dem linearen Temperaturansatz erhaltenen Werten verglichen. Die Übereinstimmung ist gut.

Tab. 9 Vergleich der berechneten Wechselwirkungsparameter mit Regression für das System Anilin-Hexan

Teta=174,35/T-0,4701		Korrel.koeff.R=0,976		
	θ	θ -Regr.	θ -Dif	T (K)
2	.12576	.13182	-.00607	284.9600
3	.12437	.12377	.00060	288.1600
4	.11726	.11153	.00572	293.1600
5	.10568	.09971	.00597	298.1600
6	.08828	.08827	.00001	303.1600
7	.07888	.08247	-.00359	305.7600
8	.07784	.08049	-.00265	306.6600
Standardabw.=		.00352		

Zeta=290,05/T-0,83567		Korrel.koeff.R=0,972		
	ZETA	ζ -Regr.	DIF	T (K)
2	.14719	.15582	-.00863	284.9600
3	.14596	.14506	.00091	288.1600
4	.13677	.12872	.00806	293.1600
5	.12199	.11292	.00907	298.1600
6	.09649	.09765	-.00116	303.1600
7	.08406	.08990	-.00585	305.7600
8	.08485	.08725	-.00240	306.6600
Standardabw.=		.00515		

Mit den temperaturabhängigen Wechselwirkungsparametern wurden die ausgezogenen Linien in den Flüssig-Flüssig-Gleichgewichtssystemen berechnet. Für alle betrachteten Systeme ist eine gute Übereinstimmung zwischen den exp. und berechneten Daten zu erreichen.

Das krit. Gebiet wurde nicht berechnet, da das Rechenprogramm ein Abbruchkriterium hatte, bei einer bestimmten Differenz der Volumina abzurechnen.

Bei anderen Berechnungsmethoden wie z.B. dem UNIQUAC-Verfahren /54/ können solche Flüssig-Flüssig-Gleichgewichte ebenfalls nur beschrieben werden, wenn zusätzliche temperaturabhängige Parameter eingeführt werden, wie Eckert, Thomas und Johnston /101/ fanden. Damit benötigt die UNIQUAC-Gleichung zwar für jeden Reinstoff 2 Parameter, für das Gemisch 2 zusätzliche, d.h. mit der Temperaturabhängigkeit der Gemischparameter ebenfalls 4 zusätzliche Parameter.

Abb.74-80 Berechnete Flüssig-Flüssig-Gleichgewichte mit Glg. 21 exp. Daten aus /135/, gestrichelte Linien: Teta, Zeta = konstant; ausgezogene Linien Teta, Zeta = f(T)

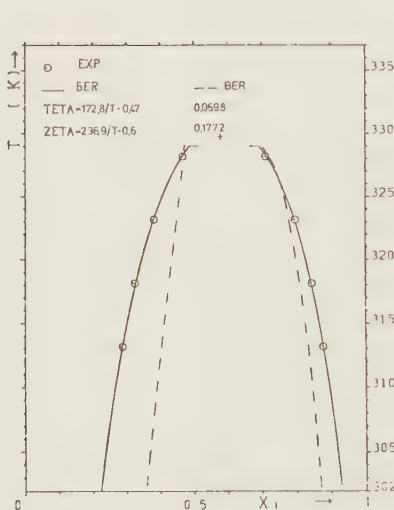


Abb. 74
Phasengleichgewicht im System
Pentan(1)-Phenol(2), P=1.013bar
exp. Daten /145/

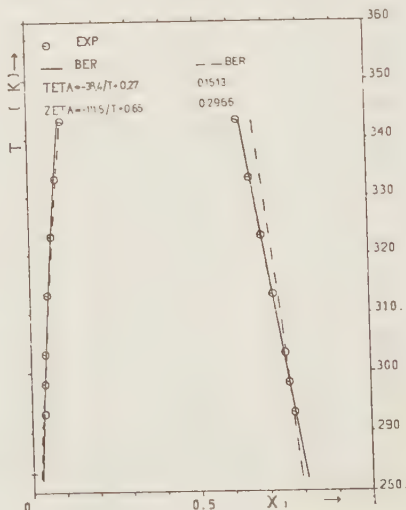


Abb. 75
Phasengleichgewicht im System
MEA(1) - Thiophen (2) P=1.013 bar
exp. Daten /146/

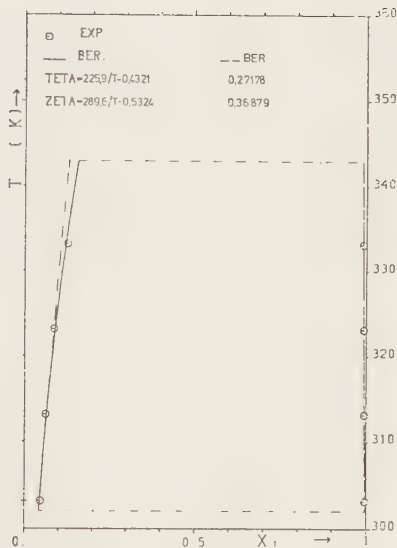


Abb. 76
Phasengleichgewicht im System
Acetonitril (1)-Tridecan (2)
P=1.013 bar; exp. Daten /147/

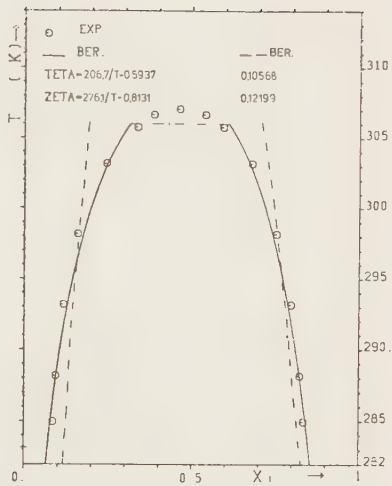


Abb.77
Phasengleichgewicht im System
Anilin(1)-Methylcyclopentan (2)
P=1.013 bar; exp. Daten /148/

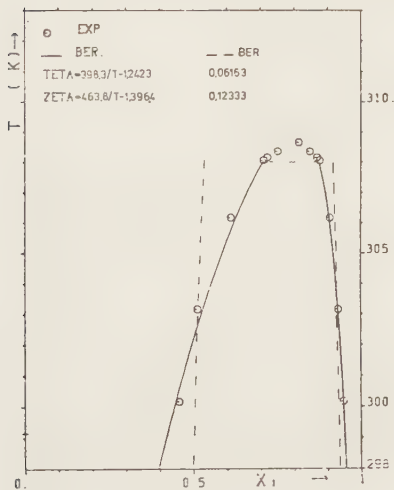


Abb. 78
Phasengleichgewicht im System
Acetonitril (1)-Dodecanol (2)
P=1.013 bar; exp. Daten /149/

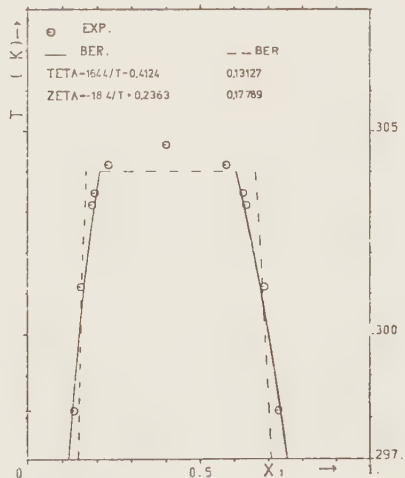


Abb.79
Phasengleichgewicht im System
Anilin (1)-Hexan (2)
P=1.013 bar; exp. Daten /150/

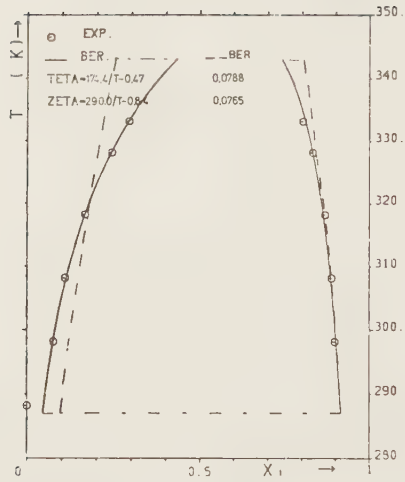


Abb. 80

Phasengleichgewicht im System
 Anilin (1)-Cyclohexan (2)

$P = 1.013$ bar; exp. Daten /151/

7. Berechnung von Phasengleichgewichten in Systemen, die assoziierende und unpolare Stoffe enthalten

Gemische aus assoziierenden Komponenten untereinander können gut dargestellt werden, wie z.B. an den Systemen Äthanol-Isopropanol und Wasser-Dimethylformamid in den Abb. 81, 82 gezeigt ist.

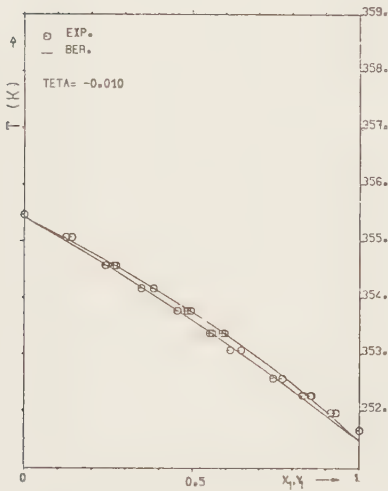


Abb.81
Phasengleichgewicht im System
Aethanol-Isopropanol $P=1.013$ bar
exp. Daten /124/

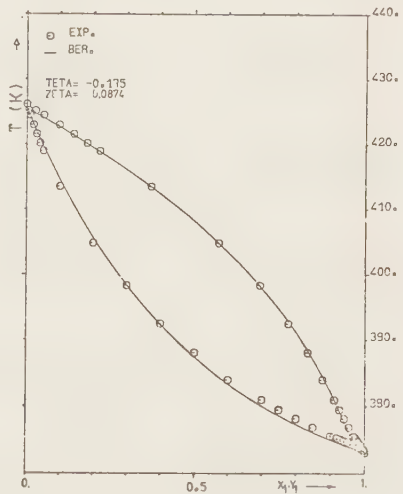


Abb.82
Phasengleichgewicht im System
Wasser (1) -
Dimethylformamid (2), $P=1.013$ bar
exp. Daten /136/

Die Beschreibung von Phasengleichgewichten in Gemischen von inerten und assoziierenden Stoffen wie z.B. Alkohole in Kohlenwasserstoffen, kann mit der dargestellten Berechnungsmethode (konstantes Teta, Zeta) über den gesamten Konzentrationsbereich i.a. nur unbefriedigend dargestellt werden.

Entweder wird der assoziierende Stoff als Polymer mit entsprechender Zusammensetzung und Kettenlänge angesetzt und das binäre Gemisch als entsprechend mehrkomponentiges Gemisch angesehen /52/ oder der Wechselwirkungsparameter wird als Funktion der Konzentration bzw. anderer Variabler angesetzt.

Für das System Pentan (1)-1-Butanol (2) bei 303 K z.B. ergibt sich ein mit der Konzentration variierender Teta-wert, der hier mit $Teta = \exp(-3,91 + 2,691 \cdot x_1)$ analytisch beschrieben werden kann (durchgezogene Linie in Abb. 83).

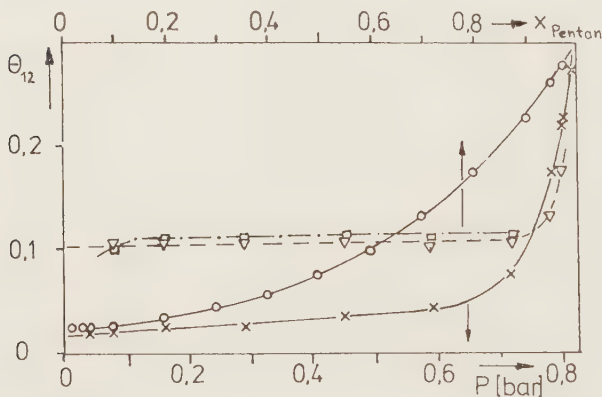


Abb. 83 Abhängigkeit von Teta als Funktion der Konzentration bzw. des Druckes am System n-Pentan(1) - 1- Butanol (2) bei 303 K

- Teta über x_1 (b=0,08142)
- x— Teta über P (bar) "
- - ▽ - - Teta über x_1 mit b=0,13718
- - □ - - " b=0,1705

Eine andere Möglichkeit, solche Phasengleichgewichte rechnerisch darzustellen besteht darin, das Kovolumen des Alkohols zu vergrößern. Hierdurch wird der Assoziation insofern Rechnung getragen, als dem Assoziat ein größeres Kovolumen zukommt, als dem Monomeren.

Es stellt sich heraus, daß ein vergrößertes Kovolumen gefunden werden kann, bei dem der Wechselwirkungsparameter Teta in erster Näherung unabhängig von der Konzentration wird (gestrichelte Linie in Abb. 83).

Diese Form der Berücksichtigung der Assoziation im Kovolumen macht den Stoff scheinbar schwerflüchtiger, dafür werden u.U. in der Gasphase größere Abweichungen erhalten.

Die Ergebnisse mit Kovolumina, die etwa um den Faktor 1,6 und 2 vergrößert wurden sind in Abb. 84 gestrichelt bzw. strichpunktiert eingetragen.

Die Darstellung des Phasengleichgewichtes mit den normalen Parametern für 1-Butanol bei konstantem Teta ist in Abb. 84 eingetragen (durchgezogene Linie). Die Ergebnisse, die mit vergrößertem Kovolumen und konstantem Teta erhalten werden, sind gestrichelt für $b=0,1372$ und strichpunktiert für $b=0,1705$ eingetragen.

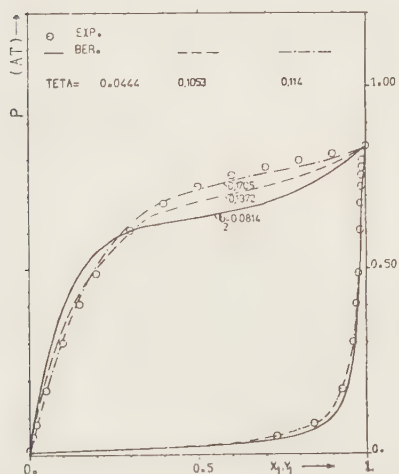


Abb. 84

Phasengleichgewicht im System
n-Pentan(1) - 1-Butanol(2) bei
 $T=303\text{ K}$; exp. Daten /152/

Die Berücksichtigung der Assoziation durch ein vergrößertes Kovolumen (a wird gleichzeitig an den Dampfdruck angepaßt) bringt in erster Linie eine bessere Darstellung des Phasengleichgewichtes.

Die oben angegebene vereinfachte Behandlungsweise ist nur dazu geeignet, Stoffdaten zu interpolieren und erlaubt keinerlei Extrapolation. Wird eine Extrapolation bei der Darstellung von Phasengleichgewichten angestrebt, so muß ein der Assoziation der betreffenden Komponenten entsprechendes chemisches Modell aufgestellt und der Rechnung zugrunde gelegt werden.

Da sich in isothermen Systemen die Zusammensetzung mit dem Druck ändert, kann Teta anstelle der Abhängigkeit von der Konzentration näherungsweise als Funktion des Druckes angesetzt werden. Diese Näherung wurde eingeführt, weil sie rechnerisch einfacher zu behandeln ist (linearer Ansatz, 2exp. Punkte nötig; s.auch Abb. 83).

Dieses Vorgehen führt vor allem bei höheren Drücken zu brauchbaren Ergebnissen, wie am Beispiel Cyclohexan-1-Butanol in den Abb. 85, 86, 87 zu sehen ist.

In Tab. 10 sind die aus den Meßdaten ermittelten Teta-werte den aus der einfachen linearen Regression gegenübergestellt. Es zeigt sich, daß ein solcher Ansatz zu brauchbaren Ergebnissen führt.

Tab. 10 Gegenüberstellung der aus exp. Daten erhaltenen mit den aus dem linearen Ansatz berechneten Teta-Werte für das System Cyclohexan-1-Butanol

T=373 K Regression: $r=0,9762$ $\theta=0.05465 \cdot P+0.013594$

	θ	θ Regr.	DIF	P(bar)
2	0.07105	.06542	.00564	.9299
3	.07816	.08084	-.00269	1.2066
4	.08534	.09167	-.00632	1.4009
5	.10121	.10525	-.00404	1.6446
6	.10910	.10970	-.00066	1.7255
7	.11538	.11316	.00222	1.7666
8	.11864	.11523	.00341	1.8237
9	.11772	.11527	.00244	1.8244
Standardabweichung 0.00186				

T=383K Regression: $r=0,9797$ $\theta = 0,03735 \cdot P + 0,016561$

	θ	θ Regr.	DIF	P (bar)
2	.06606	.06360	.00246	1.2350
3	.07449	.07633	-.00185	1.5693
4	.08298	.08590	-.00292	1.8204
5	.09171	.09304	-.00132	2.0078
6	.09994	.09830	.00164	2.1460
7	.10626	.10206	.00420	2.2446
8	.10794	.10559	.00236	2.3373
9	.10058	.10515	-.00457	2.3259
Standardabweichung			0.00177	

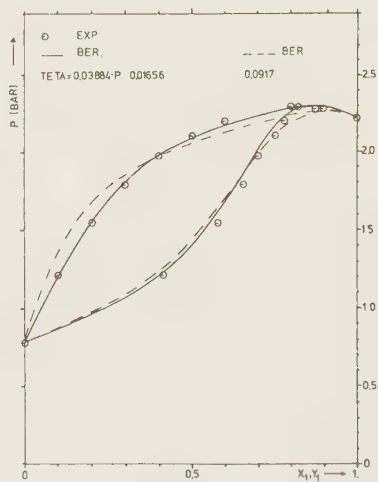
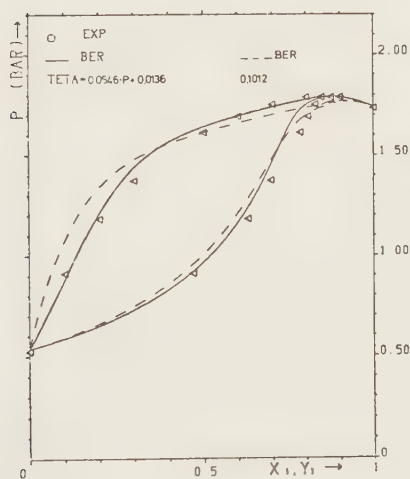


Abb. 85,86 Isothermes Phasengleichgewicht: Cyclohexan-1-Butanol bei 373,15K bzw. 383,15 K; gestrichelte Kurve: θ -const., durchgezogene Linie: $\theta=f(P)$; exp. Daten /153/

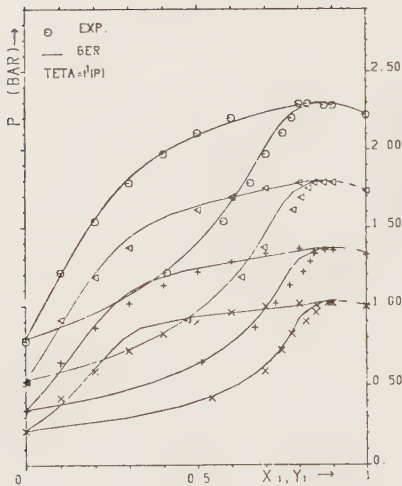


Abb. 87
Isothermen für das System
Cyclohexan-1-Butanol mit
 $Teta=f(P)$
bei $T=353K(x)$, $363K(+)$
 $373K(\Delta)$ und $383K(\Theta)$
exp. Daten /153/

Wie aus Abb. 87 zu ersehen, ist mit diesem vereinfachten Verfahren eine für praktische Zwecke ausreichende Darstellung von Phasengleichgewichten mit assoziierenden Komponenten möglich. Einschränkend muß dazu allerdings gesagt werden, daß dies bei Gleichgewichten mit stark polaren Alkoholen (Methanol u.a.) oder bei kleinen Alkoholkonzentrationen nur bedingt anwendbar ist (vgl. auch Abb. 83).

Bis zu 3 anpaßbare Parameter benötigen Huron und Vidal /94/ in einer erweiterten exponentiellen Mischungsregel, um solche Systeme mit einer mod. RK-Gleichung beschreiben zu können. Berechnet man z.B. das für technische Zwecke interessante Gleichgewicht für das System CO_2 -Wasser (oder ähnlich verlaufend: N_2O -Wasser) mit den Reinstoffparametern aus Anhang I, so zeigt sich, daß die Zusammensetzung der Gasphase oberhalb 50 bar erheblich von den exp. Daten abweicht. Die Gaslöslichkeit in der flüssigen Phase läßt sich hingegen bis zu hohen Drücken gut beschreiben (gestrichelte Kurve in Abb. 88).

Evelein, Moore und Heidemann /42/ konnten das Gleichgewicht CO₂-Wasser mit der RKS-Gleichung 22 mit zwei zusätzlichen binären Parametern, ähnlich dem hier verwendeten Teta und Zeta, bis zu einem Druck von 600 bar beschreiben. Die Gaslöslichkeit in der Flüssigkeit wurde weniger gut erfaßt als mit Glg. 21.

Wenzel, Rupp /53/ versuchten die Assoziation von Wasser durch Vorgabe eines scheinbar erhöhten Kovolumens der RK-Gleichung zu berücksichtigen. Damit konnten binäre Phasengleichgewichte mit Inertgasen bzw. Alkanen und Wasser brauchbar wiedergegeben werden. Diese Methode ist in der Praxis recht praktisch und einfach, läßt sich aber nur bedingt auf andere Systeme mit assoz. Stoffen wie z.B. Alkohole übertragen.

Baumgärtner, Moorwood und Wenzel /52/ setzten für Wasser ein Assoziationsgleichgewicht mit Assoziaten bis zu 12 Molekülen an und konnten mit den entsprechenden Wechselwirkungskoeffizienten die Gasphase bis etwa 500 bar gut beschreiben. In der Flüssigphase jedoch wird die Druckabhängigkeit der Löslichkeit der Gase mit steigendem Druck weniger gut wiedergegeben.

Rechnet man bei Gleichung 21 mit konstantem Teta und Zeta, so wird eine bessere Darstellung der exp. Ergebnisse wie nach dem Verfahren von Evelein et al. erhalten (strichpunktierte Linie in Abb. 88).

Beim Anpassen der binären Wechselwirkungsparameter zeigt sich, daß diese nur bedingt konstant und eine mehr oder weniger starke Funktion der Konzentration sind.

Wenn Teta als Funktion des Druckes, wie weiter oben beschrieben, angesetzt wird, erhält man eine ausgezeichnete Darstellung der exp. Werte von Tödheide und Franck /78/ bis zu Drucken von 3500 bar (durchgezogene Linie Abb. 88, 89).

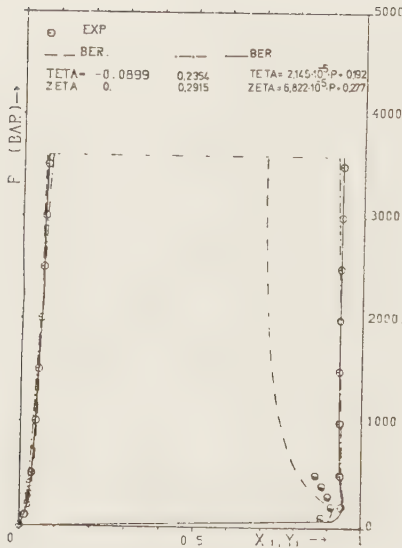


Abb. 88

Phasengleichgewicht CO₂-Wasser bei 423 K mit Glg. 21 und linearer Fkt. für Teta, Zeta ———

Konst. Teta, Zeta — · — · —

Konst. Teta; Zeta=0 — — — —

exp. Daten ⊕ /78/

● /79/

Die exp. Daten von Takenouchi, Kennedy /79/ weichen in der Gasphase von Tödheide und Franck /78/ etwas ab.

In Abb. 89 sind für 8 Temperaturen und Drücke bis 3500 bar die

nach dieser Methode berechneten Gleichgewichtskonzentrationen berechnet worden, einschließlich des sich bei 540 K ergebenden Gas-Gas-Gleichgewichtes 2. Art /67/.

Die verwendeten Funktionen für θ , ζ sind im Anhang IV angegeben.



Abb.89

Isothermen im System CO₂ (1)-Wasser (2) mit Gl. 21 berechnet. Teta, Zeta = f(P) exp. Daten /78/

8. Diskussion

Wegen ihrer vielseitigen Anwendungsmöglichkeit und der geringen Zahl der Parameter ist die hier vorgestellte Zustandsgleichung eine brauchbare Alternative zu den neueren und aufwendigeren Zustandsgleichungen, die eine große Anzahl stoffspezifischer Parameter benötigen. Sowohl Reinstoffdaten, als auch Phasengleichgewichte von Gemischen können mit ihrer Hilfe befriedigend dargestellt werden.

Mit Hilfe der komplizierten Zustandsgleichungen ist in manchen Bereichen die Darstellung von Dampfdrücken und Phasengleichgewichten von Gemischen besser als mit der untersuchten, relativ einfachen Zustandsgleichung. Wenn man aber berücksichtigt, daß die Dampfdrücke von vielen Stoffen nur mit unzureichender Genauigkeit bekannt sind, so ist die Ermittlung der stoffspezifischen Parameter für Zustandsgleichungen umso mehr mit Willkür behaftet, desto größer die Zahl der Parameter ist. Deswegen ist eine Zustandsgleichung mit möglichst wenig stoffspezifischen Parametern von praktischem Wert.

Für den zur Phasengleichgewichtsberechnung nötigen Wechselwirkungsparameter wurden Wege zur anderweitigen Ermittlung aufgezeigt. Die Berechnung der Wechselwirkungsparameter Θ und ζ erfolgte mit dem Unterprogramm CALF 14 und der Maxwell'schen Flächenbedingung als Zielfunktion. Es muß hier darauf hingewiesen werden, daß alle angegebenen Θ - und ζ -werte wegen der durch die Meßfehler verursachten Unsicherheit bei ihrer Bestimmung nur in Verbindung mit den hier verwendeten Parametern und der oben erwähnten Zielfunktion gelten. Wird eine andere Zielfunktion verwendet (z.B. beim n-Komponenten Rechenprogramm SUMXY), können unter Umständen unterschiedliche Werte erhalten werden.

Im allgemeinen können eine Vielzahl von Parametersätzen für Θ und ζ gefunden werden, die die Darstellung der thermodynamischen Funktionen innerhalb der Meßgenauigkeit gleichgut erlauben.

Vidal /91/ zeigte am Verlauf der freien Exzeßenthalpie für das System Benzol-Heptan bei 298 K den Einfluß der Parameter Teta und Zeta (Mischungsregel für $\bar{b}$ war hier additiv).

Demnach müssen für größere Werte der Exzeßenthalpie Teta und Zeta entgegengesetzte Vorzeichen haben, bei mittleren Werten genügt einer der Parameter, bei kleineren Werten ist die Mehrdeutigkeit bei gleichen Vorzeichen gegeben.

Physikalisch am sinnvollsten sind die Parametersätze mit den kleinsten Zahlenwerten und wurden in dieser Arbeit verwendet.

Ähnlich den hier aufgestellten Parameterkorrelationen /34/ innerhalb der homologen Reihen mit der Siedetemperatur findet Luck /92/ eine Abhängigkeit zwischen der kritischen Temperatur und der Wurzel der Summe der Elektronenzahl eines Stoffes innerhalb einer homologen Reihe.

In Abb. 90 sind für einige Stoffgruppen die vergleichbaren Abhängigkeiten aufgetragen: der Attraktionsparameter a über der Siedetemperatur T_s sowie die Wurzel der Summe der Elektronenzahlen über der kritischen Temperatur T_{crit} der Stoffe.

Die Abhängigkeit des Parameters a von der Siedetemperatur entspricht dem Verlauf der von Luck gefundenen Abhängigkeit, da die Siedetemperatur etwa $0,7 \cdot T_{crit}$ entspricht und $\sqrt{\sum z_e}$ in erster Näherung proportional a_{RK} ist. Bei Wasser und Alkoholen wird T_s durch Wasserstoffbrückenbindungen erniedrigt bzw. T_{crit} erhöht.

Die Computerberechnungen wurden am Regionalen Rechenzentrum der Universität Erlangen-Nürnberg auf einer Cyber 173 von Controll Data durchgeführt.

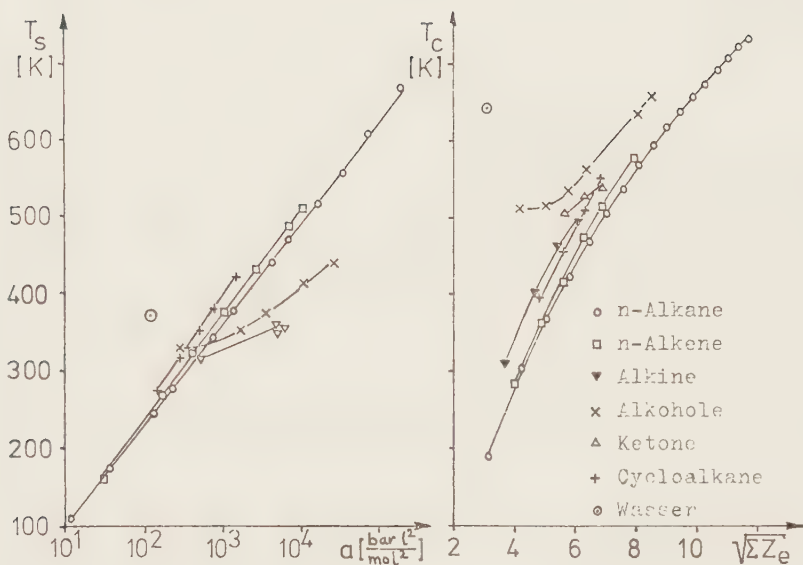


Abb. 90 Abhängigkeit der Siedetemperatur vom Attraktionsparameter a (diese Arbeit) und vergleichbare Abhängigkeit der kritischen Temperatur von der Wurzel aus der Summe der Elektronenzahlen Z_e aller Atome eines Moleküls /92/.

9. Fehlerbetrachtung

Die Stoffdaten aus Tabellenwerken differieren je nach Autor oft erheblich. Das liegt einerseits an der erzielten Meßgenauigkeit und andererseits an der Reinheit der für Messungen verwendeten Stoffe.

Wegen der Art der Zustandsgleichung ergibt sich der Druck aus der Differenz des Repulsions- und Attraktionstermes. Sollen Dampfdrücke kleiner 10^{-5} bar berechnet werden, sind bei der Differenzbildung die Ziffern von der 5. Stelle nach dem Komma maßgebend. Da eine Rechenanlage normalerweise Ergebnisse mit 12-13 Stellen liefert und mit wachsender Temperatur und wachsendem Kovolumen der Repulsions- und Attraktionsterm größer wird, erfordert die Berechnung von Dampfdrücken schwerflüchtiger Stoffe doppelte Genauigkeit des Rechners und entsprechend höhere Rechenzeit.

Bei Phasengleichgewichtsberechnungen wurde mit der Maxwell'schen Flächenbedingung als Zielfunktion (Unterprogramm CALF14) bis auf einen Restwert von $2 \cdot 10^{-8}$ iteriert.

Liegen Gleichgewichte mit extremen unterschiedlichen Molgewichten der Komponenten vor, so muß mindestens auf einen Funktionswert von 10^{-8} iteriert werden, da die sich ergebenden, teilweise geringen Gaskonzentrationen einzelner Komponenten in der Größenordnung der Restfunktionswerte liegen können.

Ist der Unterschied im Molgewicht der Komponenten sehr groß, wird die Genauigkeit des Gewichtsbruches schlechter als die bei Molenbrüchen. Infolgedessen ist die erforderliche Zuverlässigkeit in der Stellenzahl wesentlich zu erhöhen. Die Genauigkeit der hier berechneten Konzentrationen solcher Systeme liegt etwa innerhalb 0,01 Mol%.

Die Maxwell'sche Flächenbedingung als Zielfunktion besitzt mehrere Minima. Bei geeigneter Schrittweite des numerischen Lösungsprogrammes und entsprechendem Startwert wird eine zuver-

lässige Konvergenz erhalten. Bei zu großer Schrittweite oder schlechten Startwerten können Doppellösungen erhalten werden, die thermodynamisch nicht sinnvoll sind.

Nicht nur bei binären Gleichgewichtsberechnungen sondern auch bei der Parameterberechnung von Reinstoffen können Doppellösungen erhalten werden, wie z.B. bei der Parameterermittlung für Propan zwei Sätze gefunden wurden:

$a=0,0217$ $b=0,03338$ $\alpha = 0,94985$ und

$a=121,9$ $b=0,05973$ $\alpha = -0,42139$ die beide das

PVT-Gebiet einigermaßen gut darstellen. Bei der Berechnung von Enthalpiewerten ergibt jedoch der Parametersatz mit positivem extrem falsche Werte. Wegen dieser Abweichung wurde bei der Ermittlung der Reinstoffparameter auf die Verdampfungsenthalpie Bezug genommen.

Es wurde die Erfahrung gemacht, daß in den Fällen, in denen die aus den Meßdaten gewonnenen stoffspezifischen Parameter aus den Korrelationsergebnissen völlig herausfielen, die Literaturwerte überprüft werden mußten.

10. Verzeichnis der Abkürzungen und Symbole

a,A	RK-Parameter der Zustandsgleichung
A	Helmholtzsche Energie
b	Parameter der Zust.-gleichung
c	Parameter der Zust.Glg.
f	Fugazitätskoeffizient
G	freie Enthalpie
H	Enthalpie
k	Verteilungskoeffizient
L	Flüssigkeit
n	Molzahl
P	Druck
R	allg. Gaskonstante
r	Korrelationskoeff.
S	Entropie
s	Varianz
T	Temperatur
U	innere Energie
u	Par. der Zust.Glg.
V	Volumen
VG	Gasvolumen
VL	Flüssigvolumen
w	Par. der Zust.Glg.
x	Molenbruch der flüssigen Phase
y	Molenbruch der Gasphase
z	allg. Zusammensetzung
Z	Kompressibilität

griechische Zeichen:

α	Parameter der Zustandsgleichung
β	Korrekturfunktion
γ	Aktivitätskoeffizient
ζ	Wechselwirkungsparameter
θ	Wechselwirkungsparameter
λ	Löslichkeitskoeffizient
μ	chemisches Potential
ρ	Dichte
σ	Standardabweichung
ω	azentrischer Faktor

Indices:

ber	berechnet
c	kritisch
exp	experimentell
i	für Komponente $i=1, \dots, n$
red	reduzierter Wert
s	Siedepunktbezogen
v	Verdampfung
20	bezogen auf 20°C

Superskripts:

'	Phasenkennzeichnung
"	Phasenkennzeichnung
L	Flüssig
G	Gasförmig
E	Exzeß
+	Kennzeichnung für temperaturabhängigen Parameter a
o	bezogen auf Reinstoffe
-	bezogen auf Gemisch

11. Literaturverzeichnis

1. R. Haase: Thermodynamik der Mischphasen, Springer Verlag, Berlin 1956
2. O. Vitzthum, P. Hubert: DOS 2127596 (1971), 2727191 (1979)
3. S. Peter, G. Brunner, R. Riha: DOS 2340566 (1973)
4. O. Vitzthum, P. Hubert, W. Sirtl: DPA 2127618 (1973)
5. W. Roselius, O. Vitzthum, P. Hubert: DOS 2142205 (1973)
6. K. Zosel (Stud.ges.Kohle, Mülheim): DPA 2005293 (1971), 1493190 (1964)
7. S. Peter, G. Brunner: DOS 2737793 (1977)
8. Kaffee-Veredelungswerk (KVV), Hamburg: DOS 2634535 (1976)
9. J.C. Whitehead, D.F. Williams: J. Inst. Fuel (1975) 182
10. N. Gangoli, G. Thodos: Ind. Eng.Cehm.Prod.Des.Dev. 16,208 (1977)
11. D.F. Williams, T.G. Martin: US-Pat.4108760 (1978), Coal Industry (Patents) Limited, England
12. M.W. Ranney, Oil Shale and Tare Sands Technology, Recent Developments Noyes Data Corp., New Jersey, USA 1979
13. D. Stützer: persönl. Mitteilung
14. R.R. Maddocks, J. Gibson, D.F. Williams: Chem.Eng.Prog.6,49(1979)
15. R.M. Ellis: Brit.Chem.Engg. 16, 358(1971)
16. P.E. Paul, W.S. Wise: The principles of Gas Extraction, Mill&Boon Monographs, London 1971
17. S. Peter, G. Brunner, R.Riha: Chem.Ing. Techn. 46,623(1974)
18. V. Pilz: Verfahrenstechnik 9,1(1975)
19. R. Riha: Dissertation, Erlangen 1976
20. K. Zosel: DAS 1493190 (1973)
21. E. Stahl, W. Schilz: Chem.Ing.Techn. 48,773(1976)
22. G. Brunner: Habilitationsschrift, Erlangen 1978
23. J.D. van der Waals: Dissertation, Leiden 1873
J.D. van der Waals: Verhandelingen, Kon.Akad.Wet.Amsterdam 20(1880)
24. O. Redlich, J.N.S. Kwong: Chem.Rev.44, 233(1949)
25. G.M. Wilson: Adv. in Cryog.Engg. 9,168(1964); 11,392(1966)
26. G.M. Wilson: J. Am.Chem.Soc. 86,127(1964)
27. G. Soave: Chem.Engg.Sci. 27,1197(1972)

28. P.L. Chueh, J.M. Prausnitz: AIChE J. 13, 896(1967) 1099(1967)
30. D. Zudkevitch, J. Joffe: AIChE J. 16,112(1970)
D. Zudkevitch, G.M.Schroeder: AIChE J. 16, 496 (1970)
31. S.D. Chang, B.C.Y. Lu: Can.J.Chem.Engg. 48, 261(1970)
32. W.F. Vogl, K.R.Hall: AIChE J. 16,1103 (1970)
33. H. Wenzel, S. Peter: Chem.Ing.Tech. 43, 623(1971)
S. Peter, H. Wenzel: Ber.d.Bunsenges.76,331(1972)
34. H. Hederer, S. Peter, H. Wenzel: Chem.Eng.J. 11,183 (1976)
35. J.Chaudron, L. Asselineau, H. Renon: Chem.Eng.Sci.28, 839
(1973); 1991(1973)
36. M. Hirata, S. Ohe, K. Nagahama: Computer aided Data Book of
vapor-liquid-Equilibria, Kodansha Ltd. Elsevier
Scientific Publ.Comp. Tokyo, Amsterdam, New York 1975
37. A. Harmens: Cryogenics 15, 519(1975), ibid.217 (1975)
38. A. Harmens: Dissertation, TU Berlin 1980
39. R. Simonet, E. Behar: Chem.Eng.Sci.31,37(1976)
40. D.Y. Peng, D.B. Robinson: Ind.Eng.Chem.Fundam.15,59(1976)
41. S.E.M. Hamam, W.K.Chung, M. Elshayal, B.cY. Lu: Ind.Eng.Chem.
Proc.Des.Dev. 16,51(1977)
42. K.A. Evelein, R.G.Moore, R.A. Heidemann: Ind.Eng.Chem.Proc.
Des.Dev.15, 423(1976)
43. M.S. Graboski, T.E. Daubert: Ind.Eng.Chem.Proc.Des.Dev.17,443
(1978)
44. G. Schmidt, H. Wenzel: Chem.Eng.Sci. 35,1503 (1979)
45. A. Harmens, H. Knapp: Ind.Eng.Chem.Fund.19, 291 (1979)
46. R.H. Heidemann, J.M.Prausnitz: Proc.Natl.Acad.Sci. USA 73,
1773 (1976) Applied Phys. Sciences
47. R.I. Robinson, R.H. Jacoby: Hydrocarbon Processing 44,141(1965)
48. R. Freeze, J.L. Chevalier: Can.J.Chem.Engg.56,375(1978)
49. G.G. Fuller: Ind.Eng.Chem.Fund. 15,254(1976)
50. B.I.Lee, M.G. Kesler, U. Plöcker: AIChE J. 21,510,1040(1975)
51. C.J. Lin, S.W. Hopke: Vortrag beim 74. National AIChE Meeting,
März 1973, New Orleans
52. M. Baumgärtner, R.A.S. Moorwood, H. Wenzel: Sympos. on Thermo-
dynamics of aqueous systems with industrial
applications, Washington 1979

53. H. Wenzel, W. Rupp: Chem.Eng.Sci.33,683(1978)
54. D.S. Abrams, J.M. Prausnitz: AIChE J.21, 116(1975)
55. A. Fredenslund, J. Gmehling, M.L.Michelson, P. Rasmussen,
J.M. Prausnitz: Ind.Eng.Chem.Proc.Des.Dev.16,450(1977)
56. A. Fredenslund, R. Jones, J.M.Prausnitz: AIChE J.21, 1086(1975)
57. J.J. van Laar: Die Zustandsgleichung von Gasen und Flüssigkeiten,
Verlag L.Voss, Leipzig 1924
58. K.C. Chao, J.D. Seader: AIChE J. 7, 598(1961)
59. J.H.Hildebrand, R.L.Scott: Regular Solutions, Prentice Hall
Inc. 1962
60. C. Berthelot: Trav.Bur.Int.Poids. Mes. 13,113(1907)
61. G. Soave: Chem.Eng. Sci.35,1725(1979)
62. P.L. Chueh, J.M. Prausnitz: Ind.Eng.Chem.60, 34(1968)
63. R. DeSantis, F. Gironi, L.Marelli:Ind.Eng.Chem.Fund.15,183(1976)
64. N.F. Carnahan, K.E. Starling: AIChE J.18,1184(1972)
65. E. Usdin, J.C.McAuliffe: Chem.Engg.Sci.31, 1077(1976)
66. J.C. Maxwell: On the dynamical Evidence of the Molecular
Constitution of Bodies; Nature 11, 357(1875)
67. G.M.Schneider: Ber.Bunsenges.Phys.Chem.76,296(1972); 70,497(1966)
68. S.Peter, G. Brunner, R.Riha: Fette, Seifen, Anstrichmittel
78,45(1976)
69. A.S. Teja, S.I.Sandler: AIChE J. 26,337; 341(1980)
70. M. Gehrig, H. Lentz: J.Chem.Thermodyn. 1,445(1977)
71. G.Schmidt, H. Wenzel: Can.J.Chem.Engg.(1980) im Druck
72. G. Schmidt: persönliche Mitteilung.
73. L. Sachs: Angewandte Statistik, Planung und Auswertung,
Methoden und Modelle. 4.Aufl.Springer Verlag, Berlin1974
74. E. Kreyszig: Statistische Methoden und ihre Anwendung. 5. Aufl.
Verlag Vandenhoeck&Rupprecht, Göttingen 1975
75. K.S. Pitzer, D.Z.Lippmann, R.F. Curl, C.M.Huggins, D.E.Petersen:
J.Am.Chem.Soc. 77,3427(1955)
K.S.Pitzer, R.F. Curl: J.Am.Chem.Soc. 79,2369(1957)
76. K. Hlavaty: Coll.Czech.Chem.Comm.38,1868(1973)

77. U.Deiters, G.M.Schneider: Ber.Bunsenges.Phys.Chemie80,1316(1976)
78. K. Tödheide, E.U. Franck: Z.Phys.Chemie NF 37,387(1963)
79. S. Takenouchi, G.C.Kennedy: Am.J.Sci.262,1055(1964)
80. W.Schroer, E.Lippert: Ber.Bunsenges.Z.Phys.Chem.78,626(1974)
81. F. Dickert: private Mitteilung (Inst.Phys.Chemie,Uni Erlg.-Nbg)
82. R. Radeaglia: Habil.schrift Berlin 1969, ibid. Z.Phys.Chem239, 417
(1968)
- R.Radeaglia, S.Dähne: Ber.Bunsenges.Phys.Chem.70,745(1966)
83. E.Kietz, H.-J.Bittrich: Ber.Bunsenges.Phys.Chem.84,556(1980)
84. E.A. Guggenheim: Proc.R.Soc.London Ser.A. 183, 213(1944)
85. Z.Alwani: Angew. Chemie 92, 633(1980)
86. M.Moricet: persönl. Mitteilung
87. M.Moricet: Dissertation, Erlangen 1981 (im Druck)
88. J.P.O'Connell: Proceedings of the 2nd Int.Conf.on Phase Equil.
and Fluid Properties in the Chemical Industry; Part II,
S. 445, Berlin (1980)
89. B. Kolbe, J.Gmehling, U. Onken: Ber.Bunsenges.Phys.Chemie 83,
1133(1979)
90. O.R.Rivas, J.M. Prausnitz: AIChE J. 25,975(1979)
91. J. Vidal: Chem.Eng.Sci. 33, 787(1978)
92. A. Luck: Angew. Chemie 92,29(1980)
93. M.B. King: Vortrag an der Uni Erlg.-Nbg. Nov. 1980
94. M. Huron, J.Vidal: Fluid Phase Equ. 3,255(1979)
95. A.S. Teja: Chem.Eng.Sci. 33, 609 (1978)
96. E. Stahl, W. Schilz: Talanta 26, 675 (1979)
97. W.J.Sim, T.E. Daubert: Ind.Eng.Chem.Proc.Des.Dev. 19, 386 (1980)
98. M.R. Brulé, L.L. Lee, K.L. Starling: Chem.Engg.Nov. 19, 155(1979)
99. D.Weltle: private Mitteilung, Erlangen 1977
100. P. Jeschke, G.M.Schneider: private Mitteilung, 1980
101. C.A. Eckert, E.R. Thomas, E.P. Johnston: Proceedings of the
2nd Int.Conf.on Phase Equil. and Fluid Properties in
the Chemical Industry; Part II, S. 399, Berlin (1980)
102. M.J.D. Powell: Comp.J.Jan. 1965; 7, 155(1964)
103. J.A. Nelder, R. Mead: Comp.J.7,308(1965)

104. P. Rabinowitz: Numerical Methods for nonlinear algebra equations, Kap. 7; Ed.Gordon&Breach, London 1970
105. K. Stefan, K. Schaber: Chem.Ing.Tech.50,718(1978)
106. H. Löhrl-Thiel: Dissertation, Erlangen 1978
107. S.Peter: private Mitteilung
108. G. Härtel: persönliche Mitteilung
109. G. Brunner: unveröffentlichtes Manuskript
110. G. Brunner, H. Hederer: in High Pressure Science and Technology (Proceedings of the 6th AIRAPT Conference), K. Timmerhaus S. Barber (Hrsg.), Vol.1, S. 527 New York 1979
111. R. Düsel: Diplomarbeit, Erlangen 1974
112. R. Denkhöfer: Diplomarbeit, Erlangen 1981
113. T.T. Lam: Diplomarbeit, Erlangen 1978
114. G. Struve: Diplomarbeit, Erlangen 1974
115. E. Kuss, M.Taslimi: Chem.Ing.Techn.42, 1073(1970)
116. W.B. Kogan, B.T. Friedmann, B.B. Kafarow: Dampf-Flüssig-Gleichgewichte, Verlag NAUK, Moskau 1966
117. B.J. Zwolinski, R.C. Wilhoit: Vapor Pressures and Heats of Vaporization of Hydrocarbons and related Compounds; Evans Press, Fort Worth, Texas 1971
118. Verein Deutscher Ingenieure (Hrsg.) Wärmematlas, Berechnungsblätter für den Wärmeübergang; 2. Aufl. VDI-Verlag Düsseldorf 1974
119. N.B. Vargaftik; Tables on the Thermophysical properties of Liquids and Gases; 2nd ed. Wiley, New York 1975
120. W. Berghoff: Erdölverarbeitung und Petrolchemie, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1968
121. D'Ans-Lax: Taschenbuch für Chemiker und Physiker, Band II Springer Verlag, Berlin 1964
122. T. Boublik, K. Fried, E. Hala: The vapor pressures of pure substances; Elsevier Scientific Publ.Comp., Amsterdam, London, NewYork 1973

123. R.H. Perry, C.H. Chilton: Chemical Engineers Handbook, 5thed.
McGraw-Hill Kogakusha, LTD. Tokyo 1973
124. Landolt-Börnstein: Enzyklopädie
125. R.C. Weast (Hrsg.): Handbook of chemistry and physics; 55thed.,
CRC-Press, Cleveland, Ohio 1974
126. S. Ohe: Computer aided Data book of vapor pressures;
Data Book Publ.Comp., Tokyo 1976
127. H. Lazalde-Crabtree, G.J.F. Breedfeld, J.M. Prausnitz:
AIChE J. 26, 462(1980)
128. D. Ambrose, R. Townsend: Vapor-Liquid critical properties;
NPL-Report Chem.92, 1978; Chem.98, 1989; National
Physical Laboratory, Teddington, Middlesex, UK
129. C.C.Ju, L.W. Shu, L.L. Shermann, P. Rajendra: Vapor-Liquid
Equilibrium data, Edwards Publ.Inc.Ann.Arbor,
Michigan 1956
130. D.S. Ziklis, E.W. Polyaroff: Soviet Physics Doklady12, 901(1968)
131. A.S. Friedmann: Dissertation, OHIO State Univ. (1950)
132. F. Din: Thermodynamic Functions of Gases, Vol.3. Butterworth,
London 1961
133. Y.V. Tsekhanskaya, M.B. Yomtev, E.V. Moshkina: Russ.J.Phys.
Chem. 38, 1173(1964)
134. E. Wan, E. Dodge: Ind.Eng.Chem. 32,95 (1940)
135. J.M. Sørensen, W. Arlt: Liquid-Liquid-Equilibrium Data
Collection, Dechema Data Series, Vol.V,Part.1,1979
136. DUPONT, Firmenprospekt
137. I. Wichterle: Fluid Phase Equilibria 2, 143 (1978)
138. S.K. Sood, G.G. Haselden: Cryogenics 10,199(1970)
139. W. Gerrard: Gas Solubilities, 1. Aufl. 1980, Pergamon
Press, Frankfurt, Oxford, New York.
140. H.W. Schamp, E.A. Mason: Phys.Fluids 1, 329(1958)
141. U.Hoffmann, H. Hofmann: Einführung in die Optimierung,
Verlag Chemie, Weinheim 1971
142. W.R. Parrish: Adv.Cryog.Eng.19, 300 (1974)
143. Besserer, Robinson: J.Chem.Eng.Dat.20, 157(1975)

144. V.M.Kobjakov, W.B. Kogan, M.Retc: *Plasticeskie Massy* 8,24(1979)
145. R. Vondreck: *Collect.Czech.Chem.Comm.* 9,168(1937)
146. M.I. Zaretskii, V.B. Kogan, et al.: *Zh.Prikl.Khim.*(Leningrad)
43,2269(1970)
147. O.N.Rudneva et al: *Khim.Tekhnol.Topl.Masel* 5,16(1973)
148. E.N. Pennington, S.J. Marwill: *Ind.Eng.Chem.* 45, 1371(1953)
149. V.P.Sazonov, L.V. Gudkina: *Zh.Prikl.Khim.* (Leningrad)
45, 1076 (1973)
150. C.Drucker: *Recl. Trav.Chim.Pays-Bas.* 42, 552(1923)
151. C. Buchmer, I.Kleyn: *Recl. Trav.Chim.Pays-Bas.* 43,153(1924)
152. M. Ronc, F. Ratcliff: *Can.J.Chem.Eng.* 54, 326 (1976)
153. R.S. Ramalho, J. Delmas: *J.Chem.Eng.Data* 13, 161 (1968)

A N H A N G I

Liste der stoffspezifischen Parameter

LISTE DER STOFFSPEZIFISCHEN PARAMETER
=====

DATEN FÜR PARAMETERMITTLUNG AUS:

HANDBOOK OF VAPOR-PRESSURES, API-PROJ. 46, ZWOLINSKI, WILHOIT 1971

VDI-WÄRMEATLAS 2. AUSGABE 1974

PERGHOFF, HANDBUCH DER ERDOELKUNDE, 1968

DANS - LAX, TASCHENBUCH FÜR CHEMIKER U. PHYSIKER, 1964

THE VAPOR-PRESSURES OF PURE SUBSTANCES, ROUBLIK, FRIED, HALA 1973

PERRY, CHEMICAL ENGINEERS HANDBOOK 5TH ED. 1973

LANDOLT - BÖERNSTEIN, ENZYKLOPÄDIE

HANDBOOK OF CHEMISTRY AND PHYSICS, R.C. WEAST, 1974

COMPUTER AIDED DATA BOOK OF VAPOR PRESSURES, S.OHE, TOKYO 1976

ANTWORT-GLEICHUNG DER FORM $\text{LOG}_{10}(P) = -A/(T+C) + B$ MIT $P(\text{BAR})$, $T(\text{K})$

DIE REIHENFOLGE DER STOFFE BASIERT AUF DER ORDNUNG DER SUMMENFORMELN NACH AUFSTIEGENDER REIHENFOLGE DER ZAHL DER C- UND H-ATOME UND DER RESTLICHEN ATOME IN ALPHABETISCHER REIHENFOLGE

FUNKTIONEN DER AUSGEWÄHLTEN DATEN

TS = STEDETEMP. IN GRAD C BEI 1.01325 BAR = 760 TORR

MS = MOLESGEWICHT

A (L**2*BAR/MOL**2)

B (L/MOL)

AL (-)

RO (G/CM**3) BEI 293.15 K

PARAMETER DER MOD. ZUSTANDSGLEICHUNG NACH REDLICH-KWONG IN DER FORM $P=RT/(V-b)-a/(V(V+b))$ MI. $a=b \cdot T^2 \cdot (1 + \alpha \cdot (1 - T/T_c)^2)$ VON HEDERER
MIT VOL. INL/MOL, DRUCK IN BAR, TEMP. IN GRAD K EINGESEITZT.

STOFF	TS (C)	a	b	ALPHA	AN	QA	CA	MG	RO20
1 TETRAÄTHYLOXID	189.4	772.25	0.09577	-4.78209	1152.60	3.40000	-123.010	331.70	3.12217
2 ARGON	-60.0	144.06	0.05829	-4.74990	0.00	0.00000	0.000	148.92	1.53816
3 TRIFLUORCHLORMETHAN	-81.5	85.02	0.05101	-4.3274	0.00	0.00000	0.000	164.47	0.93160
4 DIFLUORCHLORMETHAN	-29.8	205.00	0.06306	-4.4645	782.07	3.81108	-37.773	120.92	1.32897
5 TRICHLORFLUORMETHAN	23.7	337.80	0.07297	-5.0476	1043.70	9.0150	-36.554	137.35	1.44902
6 TETRACHLORFLUORMETHAN	76.7	512.40	0.08142	-5.1351	1217.02	4.0039	-46.741	153.84	1.59399
7 TETRAÄTHYLOXID	-127.7	53.55	0.04227	-4.6606	540.50	4.11104	-13.060	83.01	0.91190
8 PHOSGEN	8.3	224.30	0.05545	-4.8705	998.77	4.0937	-35.931	98.92	1.38814
9 DICHLORFLUORMETHAN	9.1	290.98	0.05806	-5.2728	998.27	4.1004	-38.974	102.90	1.37854
10 CHLORDIFLUORMETHAN	-40.8	160.40	0.04827	-5.3672	740.38	3.8423	-41.308	86.48	1.24319
11 TRICHLORMETHAN	-13.3	525.23	0.06708	-5.5023	1170.97	4.0793	-46.918	110.39	1.48896
12 TRIFLUORMETHAN	-82.2	214.50	0.01739	-3.5250	705.33	4.2133	-23.369	76.02	2.48739
13 CYANWASSERSTOFF	2.6	95.89	0.03163	-4.0644	1346.79	4.6739	-21.534	84.94	1.70068
14 DICHLORMETHAN	40.1	259.30	0.05263	-4.8514	1325.94	4.5334	-20.534	84.94	1.32541
15 FORMALDEHYD	-19.2	35.90	0.02927	-2.9223	970.60	4.3204	-29.026	30.03	8.1541
16 ACETENSAURE	100.7	108.90	0.03301	-3.6374	1699.17	4.7002	-12.436	46.03	1.22016
17 METHYLBROMID	3.6	122.00	0.04420	-4.1906	1046.07	4.2152	-28.236	94.95	1.68849
18 METHYLOCHLORID	-24.2	99.40	0.03077	-4.8943	948.58	4.2131	-23.814	50.49	0.92100
19 METHYLFLUORID	-78.9	78.20	0.03077	-4.8943	403.69	3.0906	-63.314	64.03	1.09305
20 FORMANID	211.3	188749.03	0.1789	-1.49577	3881.31	7.5843	-27.655	45.04	1.13355
21 NITROMETHAN	101.2	260.20	0.0709	-4.4482	1446.94	4.6083	-45.550	61.04	1.12993
22 METHAN	-164.3	12.50	0.02456	-3.1802	514.12	4.22290	10.307	16.04	0.93682
23 ETHANOL	64.6	412.20	0.03448	-6.1344	1542.27	5.27056	-33.424	32.04	0.80338
24 METHYLAMIN	-6.3	213.00	0.03526	-5.6015	1011.53	4.4615	-39.864	31.05	0.69886
25 KOHLENMONOXID	-191.3	10.40	0.02742	-3.9429	291.74	3.8198	-5.154	28.01	0.9507
26 KJHLENDIOXID	-78.2	87.90	0.02730	-3.5689	1301.68	6.9120	-3.424	44.01	0.94982
27 SULFURDIOXID	-49.9	69.10	0.03078	-3.9027	806.48	4.0319	-23.150	60.07	0.90019
28 SCHWEFELKOHLENSTOFF	46.5	124.30	0.04989	-3.8627	116.10	4.0674	-31.500	76.13	1.28191
29 TRICHLORÄTHYLEN	121.1	1112.10	0.09395	-5.8231	1380.42	4.1015	-55.624	165.85	1.40309
30 HEXACHLORÄTHYLEN	189.8	2759.15	0.10298	-6.7910	1620.95	4.2110	-76.102	236.74	2.03105
31 TRICHLORÄTHYLEN	87.3	570.10	0.07646	-6.3220	1015.60	3.5649	-40.419	131.40	1.46798
32 TETRAFLUORÄTHYLEN	-75.6	186.11	0.05167	-4.5798	686.14	3.0285	-26.945	106.04	1.11741
33 ÄTHYLEN	-84.2	86.30	0.03323	-5.1587	535.81	3.7040	-43.331	20.02	0.29092
34 1,1-DICHLORÄTHYLEN	39.4	229.60	0.05117	-4.4356	1101.73	4.1075	-35.633	167.88	2.18657
35 1,1,2,2-TETRACHLORÄTHYLEN	130.3	2322.80	0.05320	-7.0678	905.60	3.2194	-123.372	167.88	1.59331
36 1,1,2-DICHLORÄTHYLEN	-13.6	1594.90	0.05150	-4.6349	950.01	4.0158	-33.675	62.50	0.90312
37 ACETYLCHLORID	50.2	335.80	0.05492	-5.0997	1115.95	4.0735	-49.156	78.50	1.10467
38 ACETONITRIL	90.1	253.30	0.04512	-4.7633	1716.00	1.9970	0.000	41.05	0.78192
39 ÄTHYLEN	-103.7	44.90	0.03882	-3.3648	596.29	3.8728	-18.288	28.05	0.54330
40 1,1-DICHLORÄTHYLEN	57.6	427.40	0.07004	-5.2035	117.40	4.1016	-44.090	98.95	1.17405
41 1,2-DICHLORÄTHYLEN	83.8	481.80	0.06622	-5.2493	1271.25	4.1439	-50.823	98.95	1.25795
42 ACETALDEHYD	10.2	139.20	0.04002	-4.5143	2005.78	5.8148	61.615	44.05	0.78443
43 ACETALDEHYD	20.2	123.80	0.04518	-4.0282	1600.02	5.1301	18.659	44.05	0.78400
44 ESSIGSÄURE	118.1	513.20	0.05054	-5.5071	1533.31	4.5124	-50.841	60.05	1.04932

PARAMETER DER MOD.-ZUSTANDSGLEICHUNG NACH REDLICH-KNOIG IN DER FORM $P=RT/(V-b)-AS/(V+R)$ HIT $AS=A \cdot S^* \cdot \text{ALPHA}$ VON HEDEKER

	STOFF	TST (C)	A	B	ALPHA	AA	BA	CA	MG	R020
45	METHYLENOLAT	32.0	402.00	.05010	-.58374	3.13	3.6486-278.540		60.05	.97509
46	ETHYLENOLAT	35.4	280.10	.05073	-.44515	121.94	4.1132 -38.411	108.97	1.46219	
47	ETHYLENOLAT	12.3	219.90	.05571	-.47805	1030.01	4.1111 -34.538	64.50	.89163	
48	ETHYLENOLAT	32.4	1920.20	.04786	-1.37000	1162.00	4.8316 0.000	48.06	1.92240	
49	ETHYLENOLAT	72.6	361.60	.06423	-1.43243	1231.55	4.0840 -3.762	155.96	1.92328	
50	N-METHYLFORAMID	199.5	1039.50	.05368	-.60485	1849.40	4.6220 -72.081	59.07	1.01356	
51	ETHAN	-88.6	52.10	.04351	-.37913	663.48	3.9494 -16.257	30.07	.51443	
52	DIMETHYLETHYER	-24.8	164.60	.04986	-.43648	889.26	4.1007 -31.193	46.07	.66594	
53	ETHANOL	78.4	2152.00	.05051	-.82621	1592.86	5.2354 -64.966	46.07	.78928	
54	ETHYLENOLAT	197.3	1554.60	.05137	-.67766	2088.94	5.2155 -69.696	62.07	1.11297	
55	DIMETHYLSULFID	37.3	383.72	.05971	-.54324	1201.13	4.2870 -29.906	62.13	.84829	
56	DIMETHYLAZIN	15.9	349.20	.05433	-.56245	960.24	4.2067 -51.433	43.08	.65985	
57	ETHANOLAMIN	171.4	2636.00	.05004	-.77520	1577.67	4.5814 -93.782	61.08	1.01527	
58	1,2-ETHYLENOLATIN	117.3	1106.40	.05330	-.65700	1336.24	4.2933 -78.784	60.10	.89564	
59	PROPAN	-23.2	178.30	.04732	-.50719	1247.06	4.9996 -.031	40.06	.61452	
60	1,1,1-TRICHLORPROPAN	108.3	1299.77	.09495	-.61800	1442.09	4.2533 -11.992	147.43	1.29072	
61	1,1,2-TRICHLORPROPAN	154.6	2811.16	.09544	-.71394	1818.88	4.5564 -17.621	147.43	1.35901	
62	1-CHLORO-2-PROPANOL	118.7	2156.59	.07116	-.74133	1932.74	5.0845 -.032	92.53	1.5010	
63	PROPIONNITRIL	92.1	188.30	.06066	-.37077	1221.99	3.9641 -61.910	55.08	.78179	
64	CYCLOPROPAN	-32.9	116.60	.04357	-.43437	856.01	4.0125 -26.955	42.08	.59816	
65	PROPYLEN	-47.7	124.40	.05567	-.45281	786.53	3.9482 -25.907	42.08	.49036	
66	1,2-DICHLORPROPAN	96.2	191.30	.08373	-.54494	1308.14	4.1054 -50.305	112.99	1.15912	
67	2-PROPEN-NITRIL	78.0	297.27	.05517	-.47283	1255.94	4.0663 -41.853	53.06	.80604	
68	THIAZOLE	118.2	862.53	.06271	-.46068	1424.45	4.2652 -56.993	85.13	1.19693	
69	NITROGLYCERIN	382.4	899.60	.13363	-.37421	2508.45	4.0756 -39.235	227.10	1.53294	
70	ACETON	56.3	556.60	.06130	-.57049	1312.25	4.4242 -32.445	58.08	.79057	
71	PROPYLENOLAT	34.2	334.90	.05801	-.52912	1086.37	4.1391 -44.556	58.08	.81301	
72	ETHYLENOLAT	54.3	666.00	.05665	-.59104	1233.94	4.1336 -54.903	74.08	.92298	
73	METHYLENOLAT	56.9	601.10	.06511	-.58417	1733.42	4.1899 -55.426	74.08	.91470	
74	PROPIONNITRIL	141.1	88.80	.04523	-.27726	1492.43	4.9961 -35.915	90.08	1.16617	
75	METHYLGLYCOLAT	152.0	3028.56	.06980	-.77458	1942.43	5.0065 -22.058	98.05	1.22115	
76	1,3,5-TRIOXAN	114.0	2064.52	.07079	-.73854	1825.98	5.0065 -22.058	98.05	1.22115	
77	1-CHLORPROPAN	46.5	444.40	.07219	-.53247	1110.19	4.3511 -45.206	78.54	.80096	
78	2-CHLORPROPAN	36.5	329.20	.07117	-.44167	1582.49	4.4959 15.136	73.54	.89115	
79	N,N-DIMETHYLFORMAMID	155.0	1274.40	.06419	-.67404	1400.87	4.0592 -76.716	73.09	.94844	
80	1-NITROPROPAN	131.4	846.10	.07760	-.57083	1667.45	4.7392 -57.918	89.09	1.01139	
81	PROPANAMIN	213.5	4565.67	.07027	-1.16036	3405.01	6.4094 13.842	73.10	.97825	
82	ETHYLGLYCOLAT	194.0	16111.43	.04333	-1.00012	2278.15	5.4889 -41.707	89.10	.98683	
83	2-NITROPROPAN	120.3	1406.01	.07938	-.65297	1664.04	4.6112 -32.155	89.09	.98768	
84	PROPAN	-42.1	121.90	.05973	-.42139	818.54	3.9681 -24.473	44.09	.49900	
85	METHYL-ETHYLETHYER	6.0	239.00	.06592	-.47695	434.53	2.6422 -114.321	60.10	.70135	
86	1-PROPANOL	97.2	4420.70	.06561	-.90775	1437.69	4.8688 -74.637	60.10	.80339	
87	2-PROPANOL	82.5	6165.20	.06635	-.96120	1359.52	4.8648 -75.623	60.10	.78555	
88	METHYLAL	42.3	663.70	.07215	-.60265	1000.00	4.9700 0.000	76.10	.86006	
89	ETHYLENGLYKOLMONOMETHYLAETHER	124.2	1461.70	.06998	-.72388	1793.98	4.9744 -36.273	76.10	.96468	

STOFF	TS (C)	A	B	ALPHA	AA	RA	CA	HG	RO20
90									
PROPYLENGLYKOL	189.1	14738.47	0.6880	-0.7743	2632.19	6.0791	-17.990	76.11	1.03611
91									
GLYCERIN	287.6	4060.70	0.6496	-0.74012	1136.06	3.2896	-24.553	95.09	1.26113
92									
METHYLTHIOETHAN	66.7	636.94	0.7584	-0.5923	1182.56	4.0631	-48.366	76.17	0.84232
93									
1-PROPANTHIOI	67.7	626.32	0.7602	-0.58483	1183.39	4.0533	-46.916	70.17	0.84108
94									
2-PROPANTHIOI	52.6	562.39	0.7708	-0.55403	1113.81	4.0018	-46.298	70.17	0.81335
95									
METHYLBISANT	67.5	2778.40	0.9326	-0.78377	1476.19	4.7434	-29.050	103.92	0.91498
96									
1-PROPYLAMIN	67.2	740.40	0.6771	-0.62977	1046.45	4.0511	-62.314	59.11	0.71899
97									
2-PROPYLAMIN	31.8	680.73	0.6700	-0.6771	985.69	4.0169	-59.076	59.11	0.68832
98									
TRIMETHYLAMIN	2.9	264.20	0.6195	-0.48690	957.94	3.9822	-35.035	59.11	0.64221
99									
OCTAFLUORCYCLOBUTAN	-5.8	919.22	0.8855	-0.66094	1807.40	4.2930	-30.295	200.03	1.63824
100									
FURAN	32.0	331.40	0.5880	-0.5292	1056.87	4.0943	-45.408	69.03	0.93585
101									
THIOPHEN	84.2	572.06	0.6761	-0.55269	1239.58	4.0733	-52.585	88.14	1.06503
102									
CYCLOPROPEN	59.7	476.50	0.7674	-0.52368	841.92	3.4151	-85.964	88.54	0.95839
103									
2-PUTENNITRIL	122.9	836.35	0.7169	-0.57241	1526.27	4.4902	-39.320	67.09	0.82399
104									
3-PUTENNITRIL	118.9	925.49	0.7084	-0.60013	1526.27	4.4283	-33.316	67.09	0.83293
105									
PIRROL	129.8	951.10	0.6240	-0.61405	1501.56	4.4133	-62.733	67.09	0.94803
106									
1,2-PUTADIEN	18.8	225.35	0.6538	-0.64542	941.60	3.7813	-42.565	59.09	0.65202
107									
1,3-PUTADIEN	-4.5	240.10	0.6533	-0.49008	933.59	3.9583	-33.639	59.09	0.62075
108									
CYCLOBUTEN	2.6	228.04	0.5856	-0.4916	1009.32	4.0823	-28.164	59.03	0.70795
109									
1-BUTEN	8.1	404.50	0.6477	-0.57050	1005.74	4.1450	-38.255	59.03	0.64396
110									
CYCLOBUTANON	105.4	1231.70	0.6560	-0.66394	933.95	3.3747	-89.960	70.10	0.93501
111									
VINYLACETAT	72.7	977.60	0.7807	-0.63334	1296.13	4.3347	-46.495	86.09	0.93167
112									
ESSIGSAFURANHYDRID	138.6	1821.70	0.8389	-0.67895	1444.72	4.2741	-71.333	102.03	1.08305
113									
DIMETHYLOXALAT	163.7	744.94	0.9370	-0.86618	1994.43	5.0456	-41.204	113.09	1.14431
114									
1-BUTEN	-6.3	236.20	0.7011	-0.47826	810.26	3.6566	-65.084	56.10	0.54996
115									
CIS-1-2-BUTEN	3.7	345.48	0.5979	-0.53401	957.06	3.9872	-36.504	56.10	0.62120
116									
TRANS-2-BUTEN	9	331.29	0.7019	-0.53067	952.17	4.0433	-33.775	56.10	0.60402
117									
2-METHYLPROPEN	-7.1	252.59	0.7307	-0.46625	799.06	3.6469	-46.615	55.10	0.59379
118									
2-CYCLOBUTAN	12.9	245.80	0.6448	-0.49320	1054.50	4.4049	-31.777	56.10	0.67798
119									
BUTYRALDEHYD	75.2	495.30	0.7582	-0.51922	913.59	3.5101	-87.667	72.11	0.80314
120									
ISOBUTYRALDEHYD	64.1	567.40	0.7614	-0.55116	1053.18	3.8533	-64.016	72.11	0.79316
121									
METHYLACETALDEHYD	79.6	712.00	0.7614	-0.58919	1261.34	4.1732	-61.341	72.11	0.79111
122									
TETRAHYDROFURAN	65.5	897.30	0.6833	-0.64405	1202.23	4.1193	-46.896	72.11	0.86371
123									
BUTYRSÄURE	143.5	2529.90	0.9312	-0.71590	1764.68	4.8645	-73.258	88.11	0.95770
124									
ISOPROPYLFORMIAT	68.6	1550.97	0.9479	-0.66717	1347.97	4.4164	-39.136	88.11	0.87284
125									
1,4-DIOXAN	101.3	833.70	0.7390	-0.53034	1554.68	4.5562	-32.813	88.11	1.03369
126									
ÄTHYLACETAT	77.1	1092.00	0.8210	-0.62923	1244.95	4.2254	-55.269	83.17	0.92604
127									
ISOBUTYRSÄURE	152.0	527.60	0.9231	-0.46311	382.57	2.0104	-235.117	88.11	0.95084
128									
METHYLPYRROLIDINAT	79.8	1012.70	0.8174	-0.62609	1170.24	4.0071	-64.399	88.11	0.91492
129									
PROPYLFORMIAT	80.5	1072.30	0.8267	-0.63413	1126.54	3.9727	-63.691	88.11	0.90501
130									
ÄTHYLGLYKOLAT	158.5	5068.43	0.9553	-0.82628	2028.12	5.0993	-32.731	104.12	1.10225
131									
TETRAHYDROTHIOPHEN	120.3	1327.40	0.7767	-0.63668	1979.98	5.0083	2.346	88.18	0.95981
132									
1-PROPYLUTAN	78.0	694.20	0.9052	-0.54961	1070.97	3.7728	-66.899	137.03	1.27506
133									
1-CHLORBUTAN	133	699.50	0.8884	-0.55325	1173.79	3.9616	-55.024	95.57	0.88390
134									
PYRROLIDIN	86.6	780.20	0.7139	-0.59596	1179.99	4.0492	-67.902	71.12	0.35415

PARAMETER DER MOD. ZUSTANDSGLEICHUNG NACH REOLICH-KWONG IN DER FORM $P=RT(V-B)-AS/V(V+B)$ MIT $AS=A^*T^*ALPHA$ VON HEDERER

STOFF	TS (C)	A	B	ALPHA	AA	BA	CA	MG	RO20
115 NN-DIMETHYLACETAMID C4H9NO	146.3	7296.17	0.9365	-0.8911	2725.96	6.0942	28.209	87.12	94014
116 N-BUTAN C4H10	-4.5	324.46	0.7346	-0.5245	943.45	3.9495	-33.439	58.12	58908
117 2-METHYLPROPAN C4H10	-11.8	270.60	0.7584	-0.49723	899.62	3.9133	-31.208	58.12	55696
118 1-BUTANOL C4H10O	117.5	10665.70	0.8142	-0.98209	1355.20	4.4883	-99.723	74.12	80953
119 2-BUTANOL C4H10O	99.5	9460.20	0.8108	-0.98479	1157.00	4.3259	-104.871	74.12	80179
120 DIÄTHYLÄTHER C4H10O	34.6	613.30	0.8312	-0.5928	1064.07	4.3049	-44.351	74.12	71392
121 2-METHYL-1-PROPANOL C4H10O	107.9	9794.40	0.8151	-0.98583	1230.81	4.4195	-102.203	74.12	80299
122 2-METHYL-2-PROPANOL C4H10O	82.3	10335.10	0.8238	-1.02849	1097.97	4.3280	-102.647	74.12	77994
123 METHYLPENTYLÄTHER C4H10O	39.1	311.80	0.8202	-0.45914	708.69	3.2422	-93.277	74.12	72747
124 ÄTHYLENGLYKOLMONOÄTHYLÄTHER C4H10O2	135.0	3794.70	0.8647	-0.79534	1843.46	4.9931	-38.980	90.12	82073
125 DIÄTHYLÄTHER C4H10O2	245.1	13281.10	0.8910	-0.91730	1935.36	4.7613	-10.436	106.12	1.11730
126 DIÄTHYLAMIN C4H11N	55.5	5124.20	0.8550	-0.52434	983.30	2.9262	-129.005	73.13	70388
127 2-METHYL-2-PROPYLAMIN C4H11N	44.0	920.40	0.8540	-0.63668	993.30	3.9078	-62.649	73.13	69575
128 DIÄTHANOLAMIN C4H11NO2	264.4	3547.60	0.9086	-0.3768	2327.94	5.2634	-98.798	105.14	1.09555
129 PYRIDIN C5H5N	115.5	595.90	0.7017	-0.46215	1373.80	4.1568	-58.171	79.00	98171
130 CYCLOPENTADIEN C5H6	41.6	137.09	0.6702	-0.38332	531.83	2.6555	-113.863	66.10	80217
131 2-METHYLEUPAN C5H6	65.2	674.07	0.7532	-0.58271	1643.08	4.8150	-3.234	82.10	91332
132 1-METHYLBYRROL C5H7N	112.8	890.90	0.7536	-0.59888	1368.66	4.2095	-60.350	81.12	94073
133 1-METHYL-1,3-BUTADIEN C5H8	34.1	388.33	0.8011	-0.50525	706.92	3.2156	-87.046	68.13	68048
134 N-METHYL-2-PYRROLIDON C5H9NO	205.0	2163.78	0.8812	-0.65173	0.00	0.0000	0.000	99.13	1.83028
135 CYCLOPENTAN C5H10	49.3	439.10	0.7712	-0.58835	1132.87	4.0279	-40.775	70.13	74524
136 CYCLOPENTEN(751TORP) C5H8	43.6	418.90	0.7204	-0.52452	0.00	0.0000	0.000	68.13	77229
137 1-PENTIN C5H8	40.2	680.90	0.7190	-0.53784	0.00	0.0000	0.000	68.13	69007
138 1-PENTEN C5H10	30.0	459.60	0.8676	-0.52174	1043.21	3.9673	-39.806	70.13	64631
139 CIS-2-PENTEN C5H10	36.9	429.51	0.8585	-0.57666	1069.23	3.9996	-42.393	70.13	65563
140 TRANS-2-PENTEN C5H10	36.4	641.83	0.8671	-0.5916	1084.17	4.0306	-40.158	70.13	64825
141 DIÄTHYLÄTHER C5H10O	102.0	1303.00	0.9151	-0.66600	1310.28	4.1999	-58.958	86.13	81374
142 METHYLPROPYLKETON C5H10O	102.3	649.40	0.9240	-0.51110	1311.85	4.1466	-59.141	83.13	77697
143 3-PENTANON C5H10O	91.9	906.40	0.9183	-0.57944	1806.93	5.6293	-40.618	86.13	80301
144 2-PENTANON C5H10O	102.0	054.60	0.9127	-0.58252	1477.02	4.3553	-35.633	86.13	81362
145 N-BUTYLFORMIAT C5H10O2	105.5	2546.80	0.9981	-0.73243	1698.74	4.8183	-25.737	102.13	88549
146 ISOBUTYLFORMIAT C5H10O2	93.4	1555.80	0.9874	-0.66077	992.94	3.6174	-97.204	102.13	88542
147 ÄTHYLPROPIONAT C5H10O2	99.1	1770.60	0.9989	-0.67761	1260.62	4.1195	-65.754	102.13	88998
148 PROPYLACETAT C5H10O2	104.8	1613.85	0.99540	-0.66382	1242.28	4.1408	-64.550	102.13	91500
149 ISOPROPYLACETAT C5H10O2	89.0	2693.60	1.0303	-0.74581	1490.88	4.5514	-34.038	102.13	84705
150 VALERIANSÄURE C5H10O2	184.4	3105.80	0.9798	-0.74085	591.15	2.5360	-21.8293	102.13	94580
171 PIPERIDIN C5H11N	106.0	472.10	0.9294	-0.47033	1239.56	3.9416	-67.624	85.14	88914
172 2,2-DIMETHYLPROPAN C5H12	9.5	450.50	0.9237	-0.53521	1276.11	4.3880	-8.479	72.14	59190
173 NEOPENTAN C5H12	9.5	383.19	0.9136	-0.51139	645.15	3.2851	-70.1679	72.14	61340
174 2-METHYLBUTAN C5H12	27.9	452.60	0.9160	-0.51858	992.02	3.8572	-43.596	72.14	61989
175 PENTAN C5H12	36.0	552.60	0.9195	-0.54402	1060.74	3.9693	-24.8391	72.14	62631
176 ÄTHYLPROPYLÄTHER C5H12O	63.2	1537.10	0.9864	-0.68546	1184.48	4.1307	-46.715	88.15	74193
177 2-METHYL-1-BUTANOL C5H12O	130.7	12404.30	0.9625	-0.8103	1317.41	4.3985	-104.012	88.15	81934
178 2-METHYL-2-BUTANOL C5H12O	104.6	11561.90	0.9953	-0.93751	1252.22	4.4468	-92.849	88.15	80960
179 METHYLBUTYLÄTHER C5H12O	70.0	1020.80	0.9989	-0.60895	1162.10	4.0117	-53.220	88.15	74410

PARAMETER DER MOD. ZUSTANDSGLEICHUNG NACH REDLICH-KWONG IN DER FORM $P=RT/(V-B) - AS/(V(V+B))$ MIT $AS=A^*T^*ALPHA$ VON HEDERER

STOFF	TS (C)	A	B	ALPHA	AA	BA	CA	MG	RU20
150 C5H12O	137.8	14330.50	0.3728	-0.9051	1287.63	4.3071	-111.820	86.15	81.930
151 2-PENTANOL	121.5	11866.00	0.6687	-0.9038	1264.85	4.3502	-101.541	88.15	80.878
152 HEXACHLORCICLOHEXANOL	309.3	124610.15	1.7297	-1.14239	4597.57	6.4106	-82.811	286.79	1.57135
153 C6H6	80.3	15811.70	0.9737	-0.6769	1227.98	4.1576	-97.659	186.07	1.61840
154 PENTACHLORCICLOHEXANOL	276.4	31848.34	1.0009	-0.9878	2749.90	5.4397	-35.202	250.34	1.83133
155 1,5-DIISOPROPYLBENZOL	315.0	214054.90	1.1371	-1.26124	2182.96	4.2962	-124.571	213.11	1.56839
156 2,4-DIISOPROPYLBENZOL	315.0	19390.20	1.2352	-0.53114	167.31	1.2142	-124.356	168.11	1.27184
157 C6H5F	156.1	888.70	0.3350	-0.52877	1438.42	3.9493	-67.709	157.02	1.43509
158 CHLORPENTANOL	132.2	1097.50	0.9369	-0.5817	1434.05	4.1027	-55.600	112.56	1.10600
159 2-CHLORPENTANOL	174.5	1505.87	0.3163	-0.56399	1774.35	4.3568	-31.833	121.59	1.26355
160 3-CHLORPENTANOL	213.9	2755.35	-0.6718	-0.6718	2279.63	4.6705	-82.359	124.56	1.27152
161 4-CHLORPENTANOL	220.5	3868.51	0.9382	-0.72727	2279.63	4.3235	-30.700	124.56	1.26526
162 FLUORPENTANOL	84.7	520.90	0.6783	-0.51233	1331.83	4.3117	-37.597	90.11	1.02516
163 JODPENTANOL	189.3	12511.90	1.0063	-0.55668	1640.12	4.1365	-64.385	200.01	1.83196
164 NITROPENTANOL	210.6	4168.50	0.9422	-0.74519	1745.59	4.2402	-71.367	123.11	1.20314
165 BENZOL	80.1	511.30	0.9752	-0.52954	1203.53	4.0173	-53.262	73.11	87.345
166 2-NITROPYRANILIN	285.2	10394.06	0.3037	-0.93187	3567.43	5.6193	-11.365	13.10	1.43345
167 PHENOL	181.9	21330.90	0.8003	-0.67727	1516.79	4.2570	-80.476	94.11	1.07007
168 HYDROCHINON	295.4	15022.00	0.7880	-0.42892	2661.05	5.2616	-50.429	110.11	1.32250
169 2-NAPHTHOL	276.5	13955.80	0.8195	-0.91626	2231.14	5.0137	-13.382	110.11	1.27106
200 C2H5C6H4O	309.0	21327.60	0.8209	-0.60767	1030.54	3.2162	-250.961	120.11	1.44497
201 ANILIN	194.0	957.40	0.9245	-0.54105	1731.52	4.4447	-67.101	91.13	1.02165
202 2-METHYLPYRIDIN	129.4	1064.70	0.9687	-0.58729	1415.73	4.1570	-61.525	93.13	94.613
203 3-METHYLPYRIDIN	149.1	1050.40	0.8559	-0.57509	1481.78	4.1748	-61.897	93.13	95.907
204 4-METHYLPYRIDIN	145.4	1052.00	0.8677	-0.52424	1480.68	4.1654	-62.665	93.13	95.363
205 1,3-CYCLOXYDIEN	204.3	257.87	0.4638	-0.47347	1200.09	3.7807	-50.815	140.14	1.47553
206 DIETHYLMALFAT	204.3	13534.09	1.1465	-0.91272	1200.09	3.7807	-50.815	140.14	1.47553
207 2,5-DIMETHYLPYRROL	167.5	5293.00	0.9236	-0.81608	1516.26	4.3372	-90.082	95.15	93.531
208 CYCLOHEXEN	83.0	6999.00	0.9605	-0.5124	1221.52	3.9363	-50.012	82.15	84.022
209 3-HEXIN	145.80	145.80	0.9577	-0.26477	863.26	3.0143	-79.405	82.15	72.274
210 1,5-HEXADIEN	59.6	595.00	0.9761	-0.51855	1013.48	3.6917	-58.336	82.15	60.237
211 CYCLOXYD	129.8	1278.40	1.0071	-0.59138	1146.06	3.7635	-47.111	98.15	85.577
212 PROPYLSAUFANHYDRID	157.0	1508.90	1.1500	-0.58101	810.31	2.9439	-166.415	133.14	1.01151
213 GLYKOLDIACETAT	190.4	6117.40	1.2063	-0.78695	1092.02	3.5319	-153.852	166.14	1.10484
214 CARBONITRIL	153.7	1919.10	1.3789	-0.63077	1597.17	4.2477	-50.351	97.16	85.666
215 CYCLOHEXAN	80.7	680.80	0.9133	-0.54220	1208.00	3.9740	-50.002	84.13	77.814
216 1-HEXEN	63.5	808.60	1.0327	-0.50877	1154.55	3.9334	-47.104	86.16	68.323
217 METHYLCYCLOPENTAN	71.8	581.50	0.9302	-0.56565	1138.05	3.9910	-46.874	80.16	74.568
218 METHYLCYCLOHEXAN	127.5	1123.30	1.0368	-0.55908	2011.67	5.6663	-45.564	100.16	82.085
219 CYCLOHEXANOL	181.0	6493.60	0.9531	-0.93103	912.87	3.3739	-164.024	100.16	95.142
220 METHYLCYCLOHEXANOL	123.5	1900.50	1.0746	-0.66024	1365.79	4.1254	-65.144	100.16	81.630
221 1,1-DIISOPROPYLBENZOL	119.0	1403.40	1.0888	-0.60958	1168.41	3.7073	-81.206	100.16	80.243
222 BUTYLACETAT	126.1	2155.90	1.1542	-0.66723	1430.42	4.2517	-62.405	116.16	88.202
223 ISO-BUTYLACETAT	118.0	2817.80	1.1639	-0.71766	1625.88	4.5365	-32.494	116.16	87.100
224 METHYLISOBUTYRAT	116.0	1523.80	1.1320	-0.61995	1582.47	4.5270	-40.123	116.16	89.094

PARAMETER HER MOD. ZUSTANDSGLEICHUNG NACH REDLICH-KHONG IN DER FORM $P=RT/(V-D) - AS/(V-D) + M$ $AS=AS^*+ALPHA$ VON HEDERER

STOFF	TS (C)	A	B	ALPHA	AA	BA	CA	MG	RO20
225 C26H46O8A9E9F	204.9	21607.20	.12777	-.97331	1340.83	4.00495	-14.6525	116.16	.87511
226 C6H12O2	120.7	1953.80	.11496	-.71360	1607.57	4.5617	-42.738	116.16	.88299
227 ACETYLCHLORIDE	121.0	2768.60	.11556	-.65390	1509.44	4.3316	-45.284	116.16	.87899
228 ACETYLISOCYANATE	110.0	2655.00	.11594	-.71493	1536.99	4.4817	-39.904	116.16	.87098
229 ISOCYANOPICRIC ACID	208.4	2909.25	.11506	-.66089	926.57	3.0912	-181.221	116.16	.92556
230 1-CHLOROPYRAN	134.9	2219.50	.12124	-.65888	1461.76	4.1760	-57.584	120.82	.87549
231 CYCLOHEXYLAMINE	134.0	1249.90	.09999	-.59187	1229.42	3.8142	-84.338	99.18	.87341
232 2-METHYLPIPERIDINE	118.3	1163.90	.02054	-.59184	1274.61	3.9432	-67.746	99.18	.84225
233 2-2-DIMETHYLBUTAN	49.7	673.30	.10758	-.53396	1084.94	3.8855	-43.346	86.17	.64974
234 2-2-DIMETHYLBUTAN	58.0	658.90	.10638	-.53381	1131.83	3.9429	-43.688	86.17	.66171
235 ACETONE	68.7	967.00	.10951	-.58769	1175.82	4.1102	-48.283	86.17	.65934
236 2-METHYLBUTAN	60.3	844.50	.10320	-.57237	1151.40	3.9930	-44.703	86.17	.65411
237 3-METHYLBUTAN	63.3	837.20	.10694	-.56085	1161.43	3.9899	-44.945	80.17	.66640
238 DIETHYLENGLYCOL	90.0	1731.10	.11791	-.65679	1256.50	4.0723	-54.137	102.18	.73601
239 DIETHYLENGLYCOL	98.3	1489.30	.11705	-.65123	1153.34	3.9742	-54.408	102.18	.72400
240 2-METHYLBUTAN	92.3	1736.50	.11571	-.65883	1256.36	4.0630	-56.243	102.18	.75217
241 1-PENTANOL	157.0	43865.20	.11300	-.14340	1243.83	4.1786	-120.934	102.18	.81333
242 2-PENTANOL	140.0	14206.60	.11233	-.97357	1371.73	4.3856	-93.493	102.18	.81595
243 3-PENTANOL	135.5	10293.40	.11146	-.98527	1566.99	4.8131	-61.340	102.18	.81827
244 2-METHYL-4-PENTANOL	148.1	14224.10	.11146	-.98438	1664.60	4.6447	-81.957	102.18	.82632
245 2-METHYL-4-PENTANOL	131.5	14354.40	.11311	-.98252	2174.67	5.5917	-15.370	102.19	.83602
246 DIETHYLENGLYCOL	231.8	86382.87	.12346	-.13804	324.49	6.3936	3.450	134.18	1.02242
247 DIETHYLENGLYCOL	278.5	276343.45	.12759	-.132924	3715.22	6.7565	-1.299	150.18	1.02549
248 TRIETHYLENGLYCOL	89.0	2093.10	.11838	-.68447	955.67	2.9834	-124.318	101.19	.72601
249 TRIETHYLENGLYCOL	347.4	6649.30	.12573	-.71495	4542.74	7.1922	-24.613	149.39	1.02426
250 3-PENTANOL	190.6	3177.00	.03356	-.71495	2110.57	4.8517	-24.331	103.12	1.00596
251 2,4-DINITROPHENOL	321.4	1005.80	.11205	-.4838	1117.89	2.9226	-211.324	182.44	1.51518
252 BENZALDEHYD	195.9	955.27	.09255	-.53462	1340.73	3.6462	-94.490	106.13	1.03867
253 4-HYDROXYBENZALDEHYD	250.4	16361.47	.09093	-.94415	1771.36	4.4741	-127.484	122.10	1.26270
254 4-HYDROXYBENZALDEHYD	303.7	15844.25	.09111	-.94362	2851.95	5.3209	-46.329	122.13	1.18308
255 SALICYLSAURE	255.1	18384.60	.09019	-.96086	1126.01	3.5735	-212.465	138.40	1.44205
256 0-CHLORANISOL	201.7	1381.90	.10918	-.64953	1655.80	4.2460	-60.1376	142.59	1.49112
257 0-FLUORANISOL	115.6	1093.90	.09625	-.53674	137.00	4.1199	-55.751	110.13	.93657
258 0-NITROPHENOL	222.3	3119.20	.10344	-.67189	940.26	2.9979	-177.074	137.14	1.46302
259 0-NITROPHENOL	233.3	5327.50	.11235	-.74678	1720.39	4.1194	-84.225	137.14	1.42990
260 0-NITROPHENOL	110.6	671.50	.09199	-.51570	1346.77	4.0927	-53.457	92.13	.86667
261 BENZYLALKOHOL	205.1	7420.00	.09549	-.84108	1632.59	4.3228	-101.360	108.14	1.04451
262 0-KRESOL	191.1	3263.80	.09497	-.71709	1435.50	4.0363	-107.992	108.14	1.03926
263 4-KRESOL	202.7	2531.30	.09563	-.66770	1856.36	4.6326	-74.094	108.14	1.03409
264 4-KRESOL	201.8	2715.40	.09781	-.67613	1511.08	4.1597	-111.296	108.14	1.01102
265 METHYLPHENYLAEHTER	153.6	1691.00	.09912	-.63132	1489.99	4.1773	-69.580	108.14	.98542
266 N-METHYLANILIN	195.5	2944.50	.09742	-.66126	1631.33	4.2065	-80.710	107.16	.98682
267 0-TOLUIDIN	200.2	2427.70	.09303	-.65867	1627.72	4.2067	-85.933	107.16	.99811
268 4-TOLUIDIN	203.3	2788.90	.09900	-.67748	1631.43	4.2183	-89.244	107.16	.99024
269 CYCLOHEPTAN	118.8	981.90	.05021	-.59450	1331.57	3.9786	-56.281	98.19	.81103

STOFFE	TS (C)	A	q	ALPHA	AA	DA	CA	MG	ROZU
270 1,1-DIMETHYLCYCLOPENTAN C7H14	87.8	956.70	.11014	-5.5755	1222.86	3.4473	-50.814	98.19	.75447
271 METHYLCYCLOPENTAN C7H14	100.9	1107.00	.11001	-5.5746	1296.12	4.0076	-52.765	98.19	.76646
272 METHYLCYCLOHEXAN C7H14	103.5	1012.50	.10932	-5.6779	1273.67	3.9529	-51.427	94.13	.76936
273 1-HEPTEN C7H14	93.6	1321.00	.11375	-6.5571	1265.12	4.0394	-53.099	98.19	.69699
274 2-HEPTEN C7H14	98.5	1799.70	.11372	-6.5510	1395.66	4.2234	-40.803	98.19	.73063
275 01-HEPTACETON C7H14O	143.7	1235.00	.12267	-5.8455	1382.84	4.0931	-60.889	114.19	.92311
276 DIISOPROPYLBENZOL C7H14O	124.5	1044.50	.12449	-5.5203	1407.63	4.1340	-57.416	114.19	.80436
277 METHYL-2-ETHYLBENZOL C7H14O	149.3	1482.10	.12405	-7.5360	0.00	0.0000	0.000	114.19	.81735
278 ISOPROPYLBENZOL C7H14O	136.8	7720.80	.13184	-1.27610	2852.58	6.6095	23.830	130.19	.87794
279 ISOMYLAETAT C7H14O2	142.0	3350.20	.13209	-7.9849	0.00	0.0006	0.000	130.19	.87256
280 CARPACACETAT C7H14O2	150.3	5814.40	.13139	-7.9542	1872.47	4.5339	-54.370	130.19	.88453
281 N-PROPYL-1-PROPANOL C7H14O2	143.6	2861.10	.13152	-6.3489	0.00	0.0000	0.000	130.19	.96991
282 N-PROPYL-1-PROPANOL C7H14O2	134.5	1744.50	.13110	-6.3489	0.00	0.0000	0.000	130.19	.96991
283 1-CHLORHEPTAN C7H15CL	160.4	3142.60	.13766	-6.4047	1453.96	4.0413	-73.325	134.55	.87747
284 2,2-DIMETHYLPENTAN C7H16	79.2	1268.30	.12436	-6.0543	1188.89	3.3372	-49.874	100.21	.67411
285 2,3-DIMETHYLPENTAN C7H16	89.8	1347.80	.12204	-6.0560	1239.79	3.3816	-51.126	100.21	.69510
286 2,4-DIMETHYLPENTAN C7H16	80.5	1392.00	.12476	-6.1943	1194.37	3.3501	-51.648	100.21	.69730
287 3,3-DIMETHYLPENTAN C7H16	96.1	1128.60	.12177	-5.8266	1222.30	3.3954	-47.751	100.21	.69332
288 3-ETHYLPENTAN C7H16	93.5	1496.70	.12201	-6.2435	1253.32	4.0010	-53.100	100.21	.69319
289 HEPTAN C7H16	98.4	1607.90	.12522	-6.2476	1267.83	4.0272	-56.427	100.21	.68300
290 2-METHYLBENZOL C7H16	90.1	1629.40	.12509	-6.3803	1238.12	4.0015	-53.367	100.21	.67859
291 3-METHYLBENZOL C7H16	91.8	1565.30	.12376	-6.3129	1241.07	3.3938	-51.827	100.21	.68713
292 2,2,3-TRIMETHYLBUTAN C7H16	80.9	1028.10	.12167	-5.7151	1231.97	3.4134	-46.937	100.21	.69016
293 1-FLUORAN C7H15F	176.4	5640.70	.12395	-1.15020	1321.13	4.1036	-127.165	116.21	.82617
294 1-FLUORAN C7H15F	239.0	506.97	.09027	-3.7283	1248.61	3.1073	-159.288	148.10	1.51747
295 p-CHLORVINYLBENZOL C8H7CL	185.1	14833.25	.11690	-9.3925	4219.09	7.2051	-127.638	138.60	1.08682
296 4-METHYLBENZONITRIL C8H7N	221.3	802.57	.10804	-4.6403	1337.82	3.5438	-99.417	117.15	.98585
297 2-METHYLBENZONITRIL C8H7N	225.7	57602.89	.11497	-1.17664	2765.16	5.8638	-26.799	149.22	1.15755
298 CYCLOPENTADIEN C8H8	141.0	1182.40	.09498	-5.5746	1477.11	4.1313	-57.307	104.15	.92056
299 STYROL C8H8	145.2	986.90	.10194	-5.5176	1657.43	4.1393	-53.165	104.15	.93059
300 1-ETHYLBENZOL C8H10	202.4	2041.10	.10555	-6.2904	2008.40	4.6347	-43.472	120.15	1.02603
301 2-ETHYLBENZOL C8H10	199.5	2341.40	.11381	-6.3982	1846.56	4.3991	-52.244	136.15	1.08800
302 SALICYLEUREMETHYLESTER C8H10O3	220.5	3615.20	.11842	-6.8490	1712.80	4.2079	-86.034	152.15	1.18000
303 VANILLIN C8H10O3	244.9	7273.99	.13589	-1.10333	3603.05	6.0157	-3.405	152.16	1.09605
304 2-OROMETHYLBENZOL C8H10O	215.7	6314.30	.12529	-7.7018	2235.37	4.9244	-34.421	185.07	1.35772
305 p-ETHYLBENZONITRIL C8H9N	194.4	2331.20	.12141	-6.3267	1557.13	4.0757	-75.026	140.61	1.04547
306 p-CLOROPHENOL C8H9CL	211.9	4076.20	.12737	-6.3960	1693.63	4.2032	-82.194	156.61	1.12535
307 p-ETHYLBENZOL C8H10	136.2	1403.30	.11781	-5.9866	1423.54	4.0811	-50.059	106.16	.86705
308 o-XYLOL C8H10	148.4	1403.40	.10674	-5.9371	1476.39	4.1282	-59.278	106.16	.98013
309 m-XYLOL C8H10	139.1	1481.70	.10439	-6.0430	1460.18	4.1311	-58.433	106.16	.89413
310 p-XYLOL C8H10	138.4	1336.60	.10865	-5.3740	1451.79	4.1128	-59.409	106.16	.86539
311 o-ETHYLBENZOL C8H10	207.7	6054.30	.10950	-7.8692	2140.36	4.9250	-45.749	122.17	1.02004
312 m-ETHYLBENZOL C8H10	217.5	9593.10	.11134	-8.3482	1855.64	4.5920	-86.077	122.17	1.01456
313 ETHYLBENZOL C8H10	169.8	2842.00	.11373	-6.4404	1508.39	4.1460	-78.660	122.17	.96672
314 2,4-DIETHYLBENZOL C8H10	210.9	4369.70	.10963	-7.79942	1587.46	4.1800	-103.811	122.17	1.02420

PARAMETER DER MOO-ZUSTANDSGLEICHUNG NACH REDLICH-KWONG IN DER FORM $P=RT/(V-B)-AS/V/(V+B)$ MIT $AS=A^*T^*ALPHA$ VON HEDERER

STOFF	TS (C)	A	B	ALPHA	AA	NA	CA	MG	RO20
2-5-XYLENOL	211.1	3249.10	0.04629	-0.70312	1592.70	4.1762	-102.408	122.17	1.16590
3-4-XYLENOL	226.9	7291.30	0.11504	-0.79784	1621.45	4.2033	-113.889	122.17	0.98302
3-5-XYLENOL	221.7	7782.30	0.11666	-0.80988	1639.86	4.2554	-100.988	122.17	0.96501
N,N-DIMETHYLANILIN	193.5	3907.10	0.11551	-0.71655	1637.98	4.4923	-57.795	121.18	0.95825
N-ETHYLANILIN	201.7	3990.60	0.11518	-0.71462	1603.35	4.5475	-58.832	121.18	0.96520
P-ETHYLANILIN	217.3	3484.00	0.11491	-0.69486	1688.34	4.4937	-87.897	121.18	0.96787
CAFFEINE	250.2	5680.80	0.14504	-1.13456	0.000	0.0000	0.000	194.20	1.22914
DIETHYLMALCAT	175.0	17867.93	0.14361	-0.50763	2324.47	5.0404	-36.819	172.19	1.06829
DI-2-ETHYLMALCAT	213.4	30681.70	0.15820	-0.93550	2266.72	5.1114	-42.632	174.20	1.01490
DI-2-ETHYLMALCAT	193.3	53197.25	0.16337	-1.09811	2277.98	5.8334	-38.906	174.20	1.00178
CYCLO-XYLACETAT	173.2	8214.43	0.13755	-0.83415	2167.99	5.1005	-23.851	142.20	0.90788
CYCLO-XYLOHEXAN	131.8	1466.20	0.12622	-0.59013	1643.00	4.8066	0.000	112.22	0.77719
CYCLOOCTAN	151.1	1426.70	0.11985	-0.57687	1437.79	3.9865	-63.134	112.22	0.83612
1-1-DIMETHYLCYCLOHEXAN	119.5	1235.70	0.12466	-0.56889	1330.63	3.9390	-58.358	112.22	0.78099
1-1-DIMETHYLCYCLOHEXAN	121.3	1466.70	0.12880	-0.59504	1347.60	3.9938	-55.938	112.22	0.78094
1-1-DIMETHYLCYCLOHEXAN	121.3	2107.50	0.13830	-0.64427	1355.78	4.0610	-60.128	112.22	0.71491
PROPYLCYCLOPENTAN	131.0	1425.70	0.12912	-0.58263	1384.51	4.0352	-59.535	112.22	0.77722
ISOPROPYLCYCLOPENTAN	126.4	1534.80	0.12594	-0.58441	1380.12	4.0120	-59.403	112.22	0.77654
2-OCTANON	172.9	14991.01	0.14192	-0.92372	2004.03	4.9645	-40.324	120.22	0.82025
ISOPROPYL-N-BUTYRAT	157.6	7527.44	0.15482	-0.10564	1877.29	4.7505	-25.059	144.22	0.83512
CAPRYLSÄURE	236.0	10773.40	0.14890	-1.14904	1833.05	4.9953	-113.787	144.12	0.91063
1-OLANOLAN	113.4	3536.60	0.15366	-0.73702	1500.24	4.1761	-72.857	148.68	0.87483
2-METHYLHEPTAN	117.7	2674.50	0.14183	-0.68145	1319.53	4.0129	-61.525	114.23	0.69787
2-2-DIMETHYLHEXAN	106.6	2726.40	0.14116	-0.69420	1367.46	4.1325	-68.436	114.23	0.69531
2-3-DIMETHYLHEXAN	115.6	2588.59	0.13984	-0.68054	1351.65	4.0549	-55.257	114.23	0.71216
3-METHYLHEPTAN	118.4	2597.80	0.14039	-0.67780	1326.15	4.0159	-61.394	114.23	0.70578
2,2,3,3-TETRAMETHYLPENTAN	105.1	2543.20	0.14180	-0.66862	1351.76	4.0434	-64.050	114.23	0.70181
2,2,4,4-TETRAMETHYLPENTAN	113.2	11633.30	0.12984	-0.96173	1674.81	4.4914	-42.371	114.23	0.82419
2,3,4,4-TETRAMETHYLPENTAN	99.5	1706.40	0.14045	-0.62205	1252.59	3.9277	-53.031	114.23	0.69190
2,3,4,4-TETRAMETHYLPENTAN	113.2	1872.50	0.13699	-0.62980	1316.13	3.9403	-59.504	114.23	0.71303
N-DIBUTYLÄTHER	180.3	4229.30	0.14953	-0.73259	1297.29	3.9204	-82.121	130.23	0.76703
2-ETHYL-1-HEXANOL	154.3	1775.50	0.14884	-0.94198	1339.70	4.0394	-125.336	130.23	0.83281
1-OKTANOL	185.2	35771.50	0.14595	-1.10440	1257.56	3.9746	-134.273	130.23	0.82323
1-1-DIMETHYLBENZOL	307.6	61584.70	0.16767	-1.90375	4837.37	8.1913	9.636	194.23	1.12718
1-1-DIMETHYLBENZOL	291.2	33159.60	0.14795	-0.96610	2747.24	5.3150	-37.541	166.15	0.93509
CUMAPIN	237.6	1355.40	0.10946	-0.52941	1668.73	3.9422	-86.894	129.16	1.03289
CHLOROLIN	243.2	1778.00	0.10829	-0.57009	1723.44	4.0368	-88.845	129.16	1.03861
ISOCHEMOLIN	170.0	2827.80	0.11646	-0.66115	1564.74	4.1889	-69.867	118.18	0.91185
2-METHYLSTYROL	170.9	2357.00	0.13526	-0.60046	1535.07	4.1358	-72.418	118.18	0.92147
PROPIOPHENON	217.1	5079.40	0.12000	-0.73777	1894.15	4.4944	-68.320	130.18	1.01033
AFETHYLBENZOL	213.4	1274.40	0.13001	-0.50453	2552.00	5.2506	0.000	150.18	1.04697
M-ACETOTOLUIDIDE	363.0	21257.40	0.12416	-0.91255	0.000	0.0000	0.000	149.19	1.13891
1-ETHYL-2-ETHYLBENZOL	165.2	2246.43	0.12009	-0.63450	1529.31	4.1192	-66.543	120.20	0.88071
1-METHYL-3-ETHYLBENZOL	161.3	1375.80	0.12414	-0.64803	1524.73	4.1341	-65.149	120.20	0.86455
1-ETHYL-4-ETHYLBENZOL	162.0	2261.80	0.12460	-0.63897	1530.09	4.1270	-63.898	120.20	0.86120

PARAMETER DER MOD. ZUSTANDSGLEICHUNG NACH REDLICH-KRONG IN DER FORM $P=RT/(V-B)$ MIT $A^*=A \cdot T^* \cdot \alpha$ ALPHA VON HEDERER

STOFF	1	A	ALPHA	AA	RA	CA	MG	RO20
360 PROPYLACETOL	159.2	2197.20	1.2439	1432.98	4.0786	-65.827	120.20	86200
361 ISOPROPYLACETOL	152.4	2145.73	1.2380	-63773	4.0562	-65.740	120.20	86184
362 1,2,3-TRIMETHYLBENZOL C9H12	176.1	2171.40	1.2083	-62712	4.1637	-65.741	120.20	85438
363 1,2,4-TRIMETHYLBENZOL C9H12	169.4	2419.60	1.2336	-54679	4.1719	-64.324	120.20	87586
364 1,3,5-TRIMETHYLBENZOL C9H12	164.7	2662.30	1.2436	-55418	4.2010	-63.422	120.20	86524
365 O-PROPYLPHENOL C9H12O	221.8	3723.20	1.2520	-1.05262	3.253.99	1.1717	136.20	1.01497
366 O-PROPYLPHENOL C9H12O	236.7	15475.33	1.2434	-89899	6.3400	13.448	136.20	89698
367 O-ISOPROPYLPHENOL C9H12O	215.1	19325.23	1.2476	-95746	5.4542	-19.448	136.20	1.01199
368 P-ISOPROPYLPHENOL C9H12O	227.8	70125.20	1.2836	-1.01669	5.2915	-15.205	136.20	1.01199
369 PROPYLPHENYLACETOL C9H12O	189.3	4537.33	1.3009	-72150	5.7911	-15.205	136.20	93939
370 ISOPROPYLPHENYLACETOL C9H12O	177.4	2537.30	1.3014	-72150	4.8930	-20.806	136.19	94739
371 1-NONEN C9H18	146.9	3266.00	1.5283	-54142	3.6422	-110.180	136.19	94083
372 PROPYLCHLORHEXAN C9H18	156.4	2477.70	1.4123	-63999	4.0824	-67.136	126.24	72921
373 ISOPROPYLCHLORHEXAN C9H18	150.6	2213.50	1.3947	-62408	4.0172	-64.912	126.24	73159
374 2-NONANON C9H18	195.2	10019.26	1.5736	-82709	4.9372	-63.715	126.24	80219
375 METHYLCAPOYLAT C9H18O2	194.3	8728.33	1.5399	-80032	4.7735	-37.948	147.24	82034
376 1-CHLORNONAN C9H19Cl	205.2	8017.20	1.7014	-77426	4.0411	-90.581	159.24	87752
377 3,3-DIAETHYLFENTAN C9H20	146.1	2420.00	1.4991	-63571	4.0237	-57.429	124.26	75357
378 NONAN C9H20	150.8	3353.70	1.5344	-70585	4.0303	-71.342	124.26	71670
379 2,2,3,3-TETRAMETHYLPENTAN C9H20	140.3	2168.10	1.4367	-62282	3.9552	-59.311	124.26	75605
380 2,2,3,4-TETRAMETHYLPENTAN C9H20	133.0	2241.70	1.5150	-63473	3.9344	-58.210	124.26	73197
381 2,2,4,4-TETRAMETHYLPENTAN C9H20	141.6	2294.40	1.4122	-63335	3.9208	-57.131	124.26	71948
382 2,3,3,4-TETRAMETHYLPENTAN C9H20	141.6	2294.40	1.5749	-63308	3.9674	-58.187	124.26	75473
383 2,2,4,5-TETRAMETHYLPENTAN C9H20	144.1	3047.20	1.5749	-63308	3.9674	-58.242	124.26	70722
384 2,2,4,5-TETRAMETHYLPENTAN C9H20	140.6	2633.60	1.5451	-65695	3.9412	-59.750	124.26	72779
385 1-CYCLOHEXANOL C9H20O	213.3	22007.40	1.6143	-33390	3.8136	-150.049	146.26	82453
386 1-CYCLOHEXANOL C9H20O	214.0	1557.42	1.2554	-51376	3.3739	-140.453	162.62	1.19382
387 NHEPTALIN C10H16	217.9	2264.95	1.1503	-50543	3.5956	-81.331	124.17	1.11101
388 2,2,4,4-TETRAMETHYLPENTAN C10H16	282.4	6464.80	1.1588	-50543	4.6803	-78.909	144.17	1.14062
389 2,2,4,4-TETRAMETHYLPENTAN C10H16	287.4	5637.40	1.1553	-72002	4.5325	-82.891	144.17	1.18012
390 TETRALIN C10H8	207.4	2322.70	1.2422	-61489	4.1952	-64.891	137.21	90948
391 ETHYLBENZOL C10H14	193.3	2273.70	1.4059	-61072	4.1304	-71.391	134.22	85798
392 ISOPETHYLBENZOL C10H14	172.8	2871.20	1.4098	-65372	4.0622	-68.559	134.22	85316
393 SEC-BUTYLBENZOL C10H14	173.3	2876.00	1.3359	-65404	4.0659	-68.559	134.22	86207
394 TERP-BUTYLBENZOL C10H14	174.1	3717.00	1.3361	-65331	4.0472	-63.660	134.22	86650
395 1,2-DIETHYLBENZOL C10H14	173.4	3345.70	1.3361	-67818	4.1147	-72.204	134.22	87934
396 1,3-DIETHYLBENZOL C10H14	141.1	3247.30	1.4006	-63841	4.0898	-71.898	134.22	86370
397 1,4-DIETHYLBENZOL C10H14	133.9	3470.30	1.4547	-67812	4.1271	-70.979	134.22	86135
398 O-TERP-BUTYLBENZOL C10H14O	224.1	6259.20	1.4126	-74727	4.3422	-76.921	150.22	97831
399 P-TERP-BUTYLBENZOL C10H14O	229.3	12171.90	1.4838	-83771	4.1250	-117.910	150.22	93957
400 NICOTIN C10H14N2	210.2	5245.50	1.4677	-72222	4.4243	-57.330	150.22	93509
401 NICOTIN C10H14N2	246.3	3017.83	1.4786	-61205	4.1337	-62.377	162.24	1.00939
402 THYMOL C10H14O	232.4	25224.82	1.4598	-96145	5.2323	-121.337	150.22	95815
403 PARATHION C10H14O5P2N	375.0	22550.90	2.1818	-81089	5.2937	-28.575	162.24	1.00939
404 N,N-DIETHYLANILIN C10H15N	216.3	7368.60	1.6553	-77735	4.0000	0.000	291.27	1.27338
					4.5906	-54.634	149.24	93500

PARAMETER DER MOD. ZUSTANDSGLEICHUNG NACH REDLICH-KWONG IN DER FORM $P=RT/(V-b) - a/(V(V+b))$ MIT $AS=A^*T^{**ALPHA}$ VON HEDERER

STOFF	TSI (C)	A	3	ALPHA	AA	RA	CA	HG	Q020
405 STYRENE	C10H16	173.5	4515.60	-1.4544	1613.42	4.2363	-65.310	136.24	84721
406 CAMPHOR	C10H16O	207.2	3340.30	-1.4619	1043.59	3.2303	-156.759	152.24	94705
407 CIS-DEKALIN	C10H18	195.4	2222.80	-1.3928	1594.56	4.0000	-66.745	138.25	89665
408 TRANS-DEKALIN	C10H18	187.3	2158.00	-1.4297	1568.09	3.9860	-66.447	138.25	86967
409 DIISOPROPYL-ALOXALAT	C10H18O4	229.8	50757.11	-1.9314	2331.94	5.1382	-38.925	202.25	97379
410 DIISOPROPYL-D-TARTRAT	C10H18O6	275.4	216148.49	-1.9575	2939.78	5.7317	-35.143	234.25	113014
411 ISORUTYLCYCLOHEXAN	C10H20	171.3	3356.70	-1.5753	1433.10	3.9926	-68.993	140.27	79959
412 TERT-BUTYLCYCLOHEXAN	C10H20	179.3	3361.50	-1.5471	1530.70	4.0156	-70.777	140.27	81398
413 TERT-BUTYLCYCLOHEXAN	C10H20	171.6	2802.80	-1.5392	1501.72	3.9814	-67.042	140.27	81404
414 1-DECEN	C10H20	170.6	4818.30	-1.6038	1497.53	4.0790	-76.094	140.27	79479
415 DECANAL	C10H20O	208.6	57739.54	-1.7683	2378.32	5.3326	-35.245	156.27	82759
416 DECAN-2-ON	C10H20O	211.1	15276.42	-1.7394	2095.89	4.7483	-42.435	156.27	82483
417 ETHYLCAPRYLAT	C10H20O2	207.0	8746.40	-1.7329	1779.84	0.0000	0.0000	172.27	87644
418 1-CHLORDEKAN	C10H21Cl	225.9	10502.30	-1.9451	1792.19	1639.06	-95.210	176.73	87049
419 DEKAN	C10H22	176.2	5980.10	-1.7509	1750.9	1503.57	-78.412	142.27	72368
420 DIALLYLÄTHER	C10H22O	196.4	9986.70	-1.8266	1604.77	4.4917	-76.566	158.29	78427
421 DIISOMYLÄTHER	C10H22O	231.0	31815.33	-1.8998	1865.29	1366.06	-14.8.509	158.29	77799
422 1-DEKANOL	C10H22O	233.2	27638.07	-1.7679	1240.25	3.8321	-162.319	158.29	82369
423 1-METHYLNAPHTHALIN	C11H10	244.7	2848.70	-1.2330	1825.45	4.1597	-7.317	142.20	1.02160
424 2-METHYLNAPHTHALIN	C11H10	241.1	3008.10	-1.3341	1842.31	4.1955	-7.514	142.20	1.00414
425 4-METHYLBENZOL	C11H12	193.0	9422.70	-1.5726	1934.78	4.5471	-39.372	148.25	85654
426 1-UNDECEN	C11H22	192.7	6925.60	-1.8592	1564.79	4.0946	-83.157	154.30	75940
427 UNDECAN	C11H24	195.9	8516.70	-1.9175	1572.75	4.1017	-85.036	156.30	73971
428 2-UNDECANOL	C11H24O	232.2	15259.07	-1.4499	2543.24	5.4604	-33.152	172.31	82707
429 PHENAZONE	C12H8N2	340.0	982763.50	-1.46786	0.00	0.0000	0.0000	180.66	1.10653
430 5-CHLORO-ACENAPHTHENE	C12H9Cl	319.2	1805.10	-1.4404	1497.47	0.0000	0.0000	180.66	1.16867
431 CARBATHYL	C12H9N	356.7	6081.50	-1.4351	2179.42	4.2110	-109.636	167.21	1.10257
432 DIPHENYL	C12H10	255.9	3712.90	-1.3985	1998.73	4.3700	-70.417	154.20	1.01957
433 4-TOLUEN	C12H10	277.2	4901.01	-1.4661	2611.29	4.3309	-20.227	154.20	1.21322
434 DIETHYLNAPHTHENE	C12H12	333.0	4811.10	-1.6789	1678.9	3.0000	0.0000	230.12	1.28704
435 DIETHYLNAPHTHENE	C12H12	293.3	18761.39	-1.4289	1799.71	4.0915	-41.230	182.23	1.20333
436 DIETHYLNAPHTHENE	C12H12	298.0	5679.00	-1.4711	1799.71	4.1357	-95.406	170.21	1.07316
437 2-PHENYLBENZOL	C12H10	277.9	13200.90	-1.3153	1306.86	3.6133	-137.329	176.21	1.21563
438 2,3-DIMETHYLNAPHTHALIN	C12H12	274.1	2794.20	-1.4428	1657.14	3.7677	-108.824	156.23	1.00304
439 1-ETHYLNAPHTHALIN	C12H12	278.4	6503.30	-1.4397	1730.60	4.7064	-35.830	156.23	1.00313
440 1,1-DIMETHYLBENZOL	C12H12	322.2	28965.95	-1.4736	1927.65	5.2154	-44.079	184.24	1.18494
441 CYCLOHEXYLBENZOL	C12H16	239.9	20318.00	-1.5694	1912.14	2.3392	-47.841	160.26	95021
442 P-DIISOPROPYLBENZOL	C12H16	210.2	6570.20	-1.7368	1663.88	4.1179	-74.736	162.28	85882
443 1,2,4-TRIMETHYLBENZOL	C12H14	212.5	13175.31	-1.7057	2133.56	4.7633	-37.469	162.28	87389
444 DIISOPROPYL-D-TARTRAT	C12H20O6	324.4	38509.81	-2.3551	2689.62	4.8569	-42.886	262.31	1.05381
445 1-NODECEN	C12H24	243.1	9776.80	-1.2029	1622.58	4.1037	-90.583	168.32	77534
446 TRISOPHTHYLEN	C12H24	179.0	6274.40	-1.9443	1613.47	4.1267	-60.650	168.32	77632
447 NODECAN	C12H26O	257.4	51971.21	-2.0712	2651.44	5.2421	-26.206	180.33	83325
448 LAURINSÄURE	C12H24O2	286.0	195176.70	-2.1935	15617.0	5.5550	-106.676	200.33	87958
449 1-C-CHLORODEKAN	C12H25Cl	263.5	19195.80	-2.1940	1654.82	3.9587	-118.060	204.79	86824

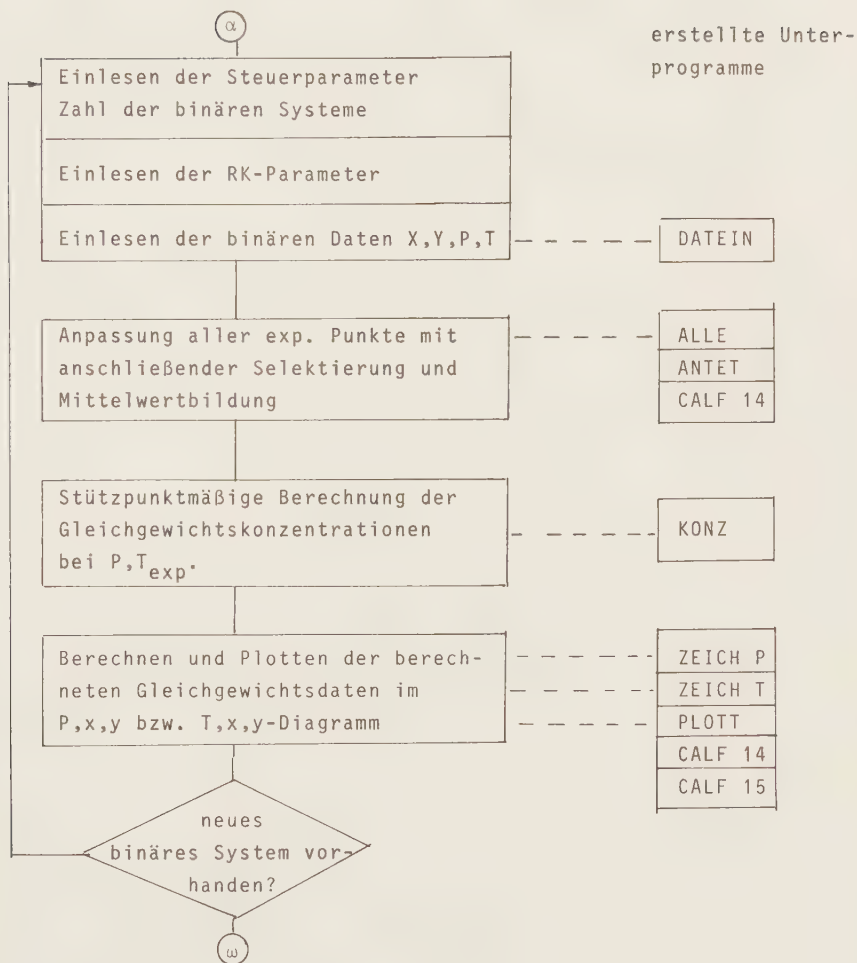
PAPA-FEIER DER 100. ZUSTANDSGLEICHUNG NACH REDLICH-KHONG IN DER FORM P=RT/(V-RI-AS/V/(V+R)) MI: AS=AT**ALPHA VON HEDERER									
STOFF	TS (C)	A	B	ALPHA	AA	RA	CA	MG	RO20
405 HEPTADEKAN	302.0	54040.50	.29106	-.94337	1851.70	4.0997	-123.837	326.48	.77738
406 PHOSPHORSEURETRIPHENYLESTER	413.5	414.70	.23972	-.18544	3034.79	5.0540	-84.4233	326.29	1.24547
407 OELSAURE	360.9	64286.70	.30159	-.96931	2555.60	5.0401	-127.258	282.00	.89395
408 OCTADECAN	362.0	14840.50	.30344	-.70853	0.00	0.0000	0.0000	265.49	.83250
409 OCTADECANSEURENTRIL	370.0	128954.60	.29264	-.14091	3344.13	5.7252	-57.1825	284.50	.94085
410 STEARINSAEURE	383.0	65400.30	.32993	-.91847	0.00	0.0000	0.0000	388.40	1.05940
411 1-OCTOEN-OCTADECAN	348.0	74901.80	.31760	-.96243	2012.75	4.2653	-117.659	254.50	.86411
412 OCTADKAN	316.3	71193.10	.30839	-.97584	2003.70	4.2326	-149.4507	270.50	.82429
413 1-OCTADEKANOL	350.4	201200.10	.31369	-.111628	3249.47	5.3816	-53.1659	298.52	.85500
414 MYRISTEIN	442.5	37001.30	.33418	-.80218	1932.80	1.2733	-135.550	268.63	.78131
415 NONADEKAN	329.9	93465.30	.32574	-.100380	0.00	0.0000	0.0000	274.50	.85591
416 DECADECAN	358.9	57262.10	.33481	-.92024	2032.70	4.4102	-141.050	282.56	.77054
417 EIKOSAN	343.9	126387.60	.34368	-.10340	0.00	0.0000	0.0000	368.37	1.19551
418 1-FLOROKANOL	369.0	562732.20	.34459	-.153700	0.00	0.0000	0.0000	355.00	.97955
419 1-2-OCTOEN-LP-OSEPHATE	410.0	644462.60	.23859	-.126876	0.00	0.0000	0.0000	357.00	.93791
420 STEARINOL	394.0	46385.30	.34333	-.82953	0.00	0.0000	0.0000	355.00	.97955
421 1-HEXADEKANOL	413.0	68464.30	.36339	-.98399	0.00	0.0000	0.0000	355.00	.93791
422 OCTADKAN	350.6	1740300.20	.36134	-.143344	3571.22	5.9205	-194.953	296.59	.79173
423 HEKTOKAN	366.1	965157.80	.40198	-.165850	4200.37	6.5568	-141.954	324.64	.78482
424 1-FLOROKANOL	386.1	468644.80	.42275	-.153493	3463.27	5.7360	-30.3387	366.62	.80321
425 HEKTOKAN	412.2	195482.50	.43318	-.103681	4224.36	6.5760	-30.3387	366.62	.80321
426 1-FLOROKANOL	350.4	60604.90	.34377	-.95881	0.00	0.0000	0.0000	386.67	1.06701
427 OCTADKAN	422.1	322514.30	.45346	-.15355	0.00	0.0000	0.0000	386.67	1.06701
428 OCTADKAN	431.6	267232.30	.47110	-.106606	0.00	0.0000	0.0000	386.67	1.06701
429 SOULAN	416.0	539491.20	.50769	-.16124	0.00	0.0000	0.0000	394.74	.86670
430 1-FLOROKANOL	449.7	2048656.30	.52237	-.139415	0.00	0.0000	0.0000	422.53	.80439
431 1-FLOROKANOL	467.0	1594052.10	.58931	-.139415	0.00	0.0000	0.0000	422.53	.80439
432 1-FLOROKANOL	467.0	166363.60	.53591	-.11760	0.00	0.0000	0.0000	450.89	.81241
433 1-FLOROKANOL	419.0	196370.20	.59279	-.93701	0.00	0.0000	0.0000	544.93	.80031
434 1-FLOROKANOL	310.3	165763.10	.49560	-.17112	0.00	0.0000	0.0000	867.35	.56249
435 1-FLOROKANOL	577.0	215734.30	.95349	-.119225	0.00	0.0000	0.0000	831.51	.76157
436 1-FLOROKANOL	578.2	931534.93	1.60950	-.141920	0.00	0.0000	0.0000	831.51	.76157
437 1-FLOROKANOL	578.2	236373.70	1.00947	-.110973	0.00	0.0000	0.0000	891.51	.86623
438 1-FLOROKANOL	184.9	8.54	.02244	-.35832	4.04.83	4.6691	0.0000	39.94	.03831
439 1-FLOROKANOL	33.9	90.26	.0531	-.43652	969.99	4.2479	-12.791	70.91	1.00770
440 1-FLOROKANOL	75.2	457.80	.07364	-.50499	1304.47	4.1344	-36.965	137.30	1.57532
441 1-FLOROKANOL	101.3	135.80	.01615	-.50717	1700.07	5.1504	-64.013	20.03	1.10519
442 1-FLOROKANOL	188.1	2.65	.01020	-.29535	417.46	6.4229	5.415	19.03	1.64336
443 1-FLOROKANOL	55.7	29523.24	.06365	-.126642	1701.07	5.9102	4.0762	352.00	4.66710
444 1-FLOROKANOL	16.2	36.59	.23755	-.37889	754.97	4.1556	-25.046	80.92	1.07750
445 1-FLOROKANOL	356.6	28.65	.01394	-.15302	3007.13	4.8374	-11.001	200.60	13.34373
446 1-FLOROKANOL	252.8	.30	.01772	-.01049	240.88	3.5424	-173.755	33.40	1.3664
447 1-FLOROKANOL	100.7	114.60	.01607	-.47909	1663.13	5.0833	-45.622	18.02	.99750
448 1-FLOROKANOL	60.7	53.60	.02789	-.41940	958.59	4.5286	-.539	34.08	.77967
449 1-FLOROKANOL	-33.7	42.04	.01819	-.40610	1113.93	4.8686	-10.409	17.03	.70547

STOFF	J2	TS (C)	A	q	ALPHAS	AA	BA	CA	MG	ROTD
540 JON		182.8	429.30	.0594	-46503	1034.16	3.1640	-14.549	250.80	4.11170
541 STICKSTOFF	N2	-145.8	12.00	.02530	-46140	297.84	3.6370	-6.344	28.02	.45449
542 STICKSTOFF	N2O	-85.5	74.70	.02798	-52341	624.08	4.3777	-44.659	44.01	.00184
543 STICKSTOFFDIOXID	N2O2(N2O4)	21.0	33.50	.04683	-51340	540.84	3.3522	-131.930	66.01	.00192
544 SÄURESTOFF	O2	-132.9	9.10	.02192	-36617	340.02	3.9570	-4.144	30.00	.00134
545 OZON	O3	-111.7	14.28	.02751	-24302	712.44	4.2361	6.940	48.00	.00201
546 SCHWEFEL	S8	443.2	1095.42	.13090	-39590	1921.62	3.4093	-151.934	250.56	1.85443
547 SCHWEFELDIOXID	SO2	-10.0	391.60	.03326	-71152	966.57	4.3777	-42.071	64.06	1.38322
548 SCHWEFELTRIOXID	SO3	44.8	6994.20	.03539	-1.12400	892.18	4.2049	-103.564	80.06	1.89992

A N H A N G I I

(Flußdiagramme, Programmbeschreibungen,
Programmlisten)

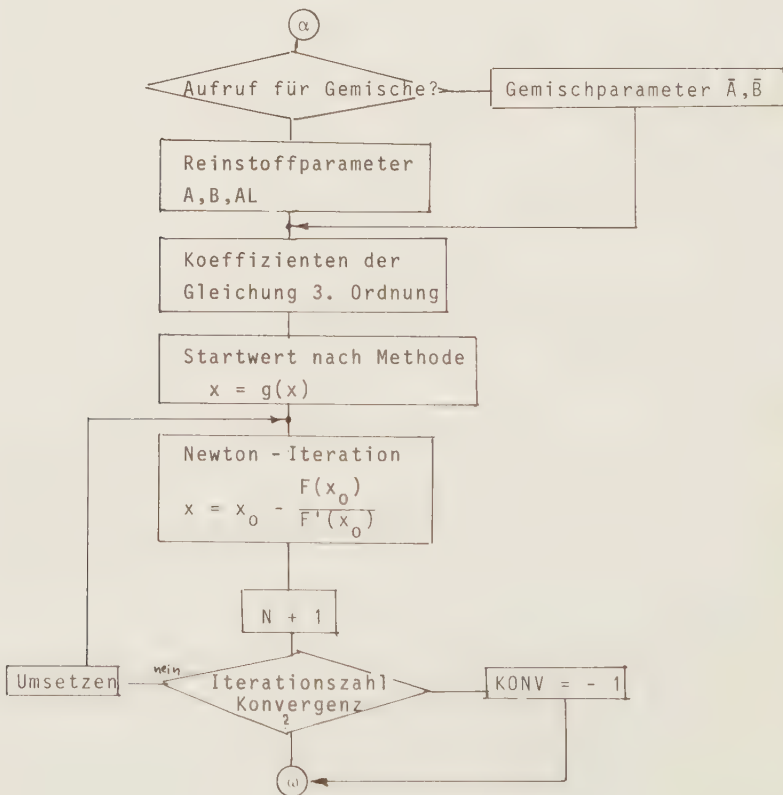
Blockdiagramm "Hauptprogramm"



Blockdiagramm: Funktion VOLUM

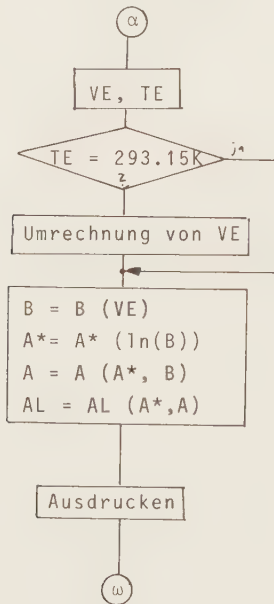
Die Funktion VOLUM ist das am häufigsten benötigte Rechenprogramm. Es berechnet die Nullstellen der mod. RK-Zustandsgleichung der Form $V^3 + AA \cdot V^2 + BB \cdot V + CC = 0$ bezüglich des Volumens.

Diese Funktion hat im unterkritischen (zweiphasigen) Bereich 3 Nullstellen, darüber nur noch 1 Nullstelle. Wichtig sind wenig Iterationen, kurze Rechenzeiten (mit ca. 2-4 Iterationen für Volumina).



Blockdiagramm: Unterprogramm START P

Aus den Ergebnissen der Parameterkorrelationen können die RK-Parameter A,B,AL aus dem Molvolumen bei 20°C errechnet werden. Dies wird für die Parameteriteration bzw. Parameteranpassung als Startwert benutzt.



Blockdiagramm: Unterprogramm MAXWEL

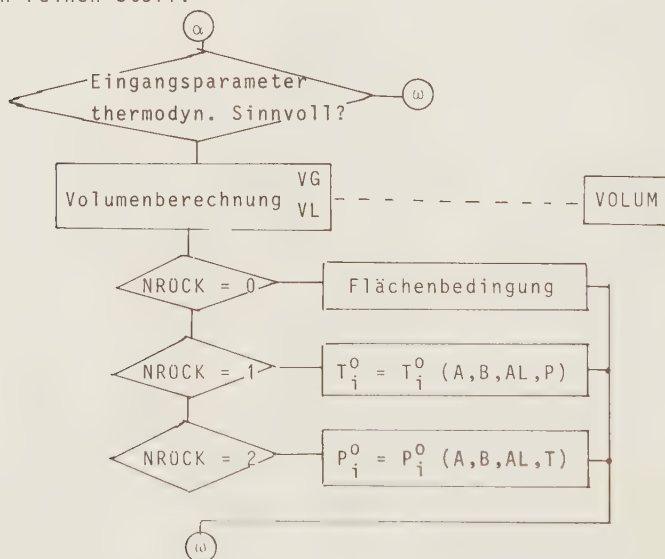
Maxwell berechnet für die Steuerparameter

NRÜCK = 0 die Maxwell'sche Flächenbedingung für reine
Stoffe bei P,T, mit A,B,AL

NRÜCK = 1 die Siedetemperatur aus Flächenbedingung
 $T = T(A, B, AL, P)$

NRÜCK = 2 den Dampfdruck aus Flächenbedingung $P = P_i^0$
 $P = P(A, B, AL, T)$

für den reinen Stoff.



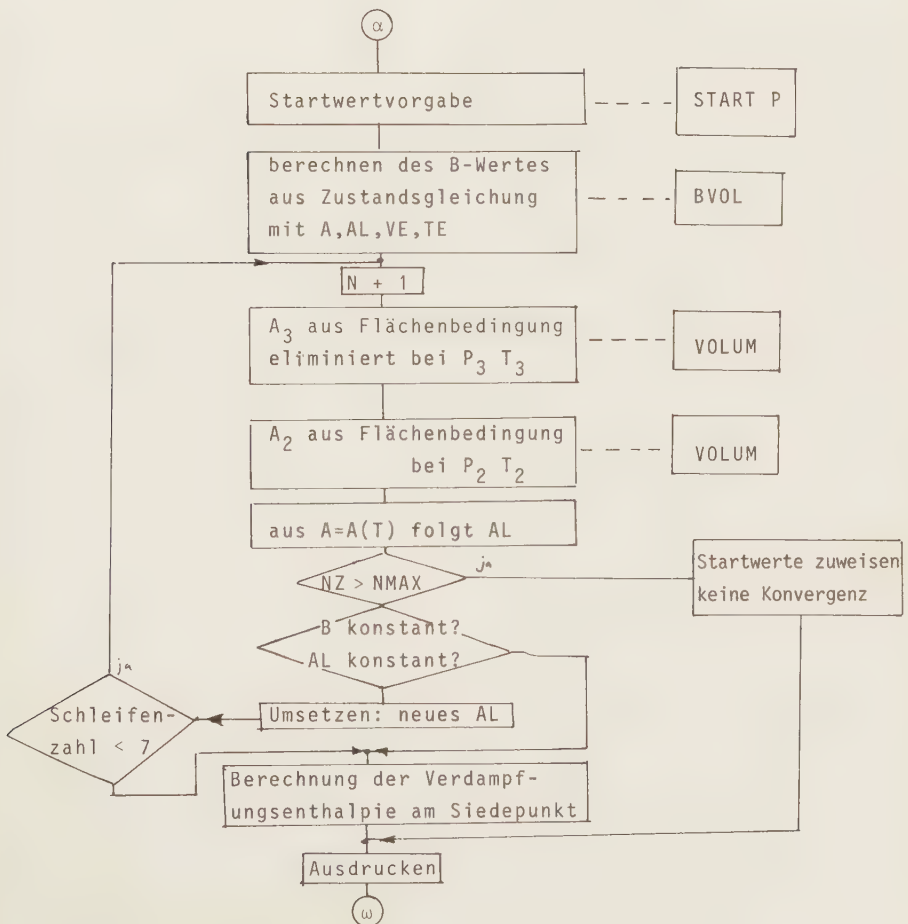
Blockdiagramm: Unterprogramm ANP

ANP berechnet die RK-Parameter A,B,AL bei Anpassung an 2 Dampfdrucke P_2, T_2, P_3, T_3 und die Flüssigdicthe R0 bei T_{R0} .

Normaler Siedepunkt P_2, T_2 liegt etwa bei $T_R \approx 0.6-0.7$

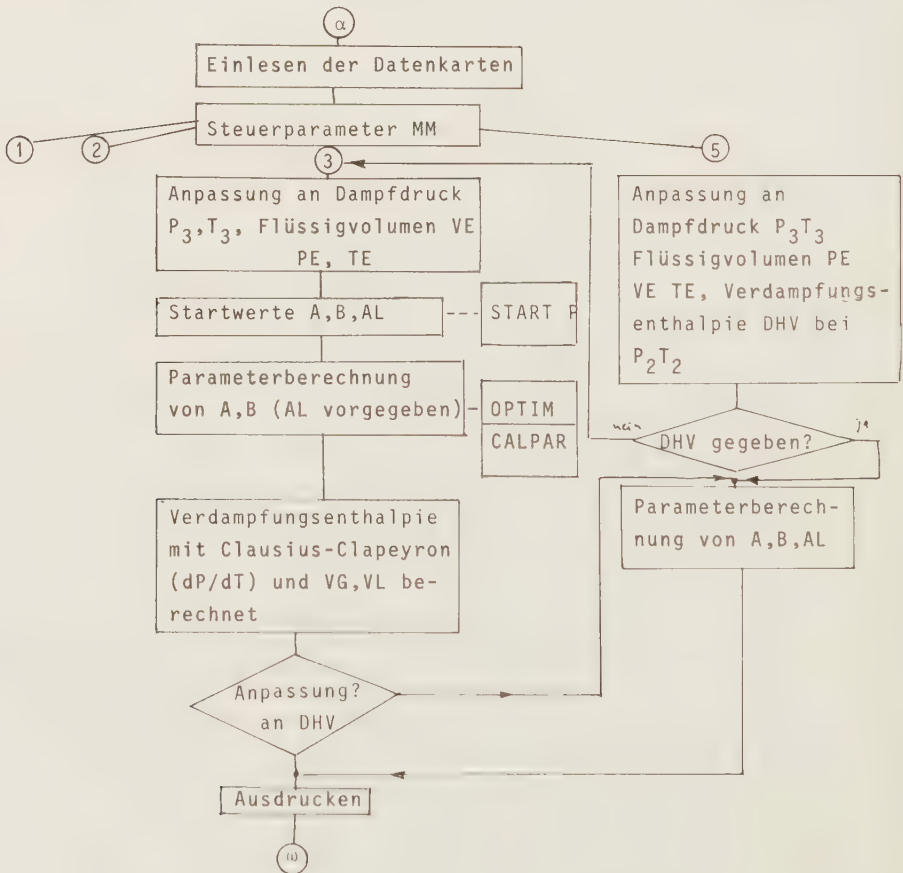
Dampfdruckwert P_3, T_3 bei $T_R \approx 0.8$

Flüssigdicthe R0 bei 20°C, sofern flüssig.



Bockdiagramm: Unterprogramm ABAL

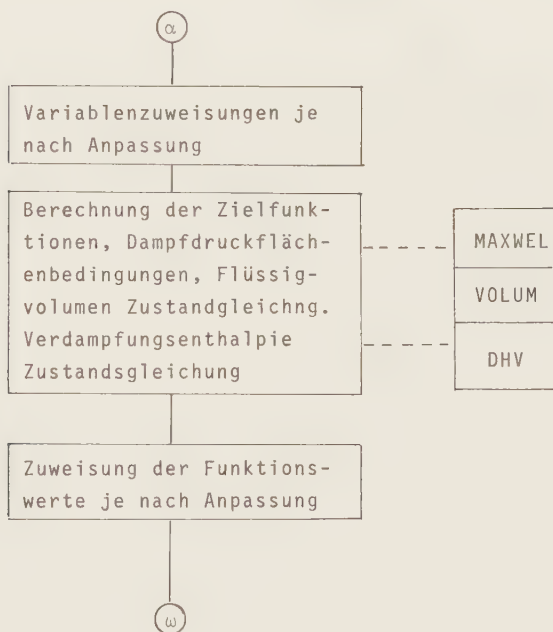
ABAL paßt die RK-Parameter A,B,AL der Reinstoffe an die vorgegebenen Dampfdrucke, Volumina und Verdampfungsenthalpien an. Mit dem Steuerparameter MM können mehrere Kombinationen der Anpassung, bezogen auf die Zahl der Variablen, erreicht werden.



Blockdiagramm: Unterprogramm CALPAR

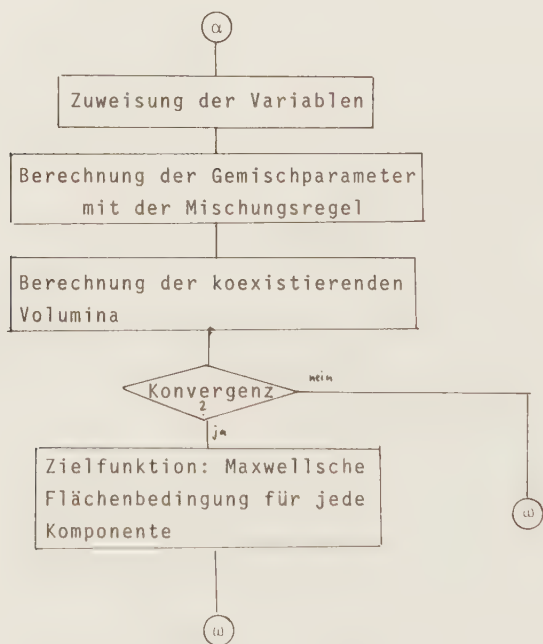
CALPAR berechnet die Zielfunktionen für die Parameterberechnung der Zustandsgleichung und zwar

- a.) für den Dampfdruck mit der Maxwell'schen Flächenbedingung
- b.) für das Flüssigvolumen, die Wiedergabe des exp. Molvolumens
- c.) für die Verdampfungsenthalpie, die Wiedergabe der Verdampfungsenthalpie aus der Zustandsgleichung



Blockdiagramm: Unterprogramm CALF 14 bzw. CALF 15

Dieses Programm berechnet die Zielfunktion für ein binäres Gemisch (Maxwell-Bedingung) mit den steuerbaren variablen Druck, Temperatur, Gleichgewichtskonzentrationen x und y , sowie T und Z . Die Anpassungsmöglichkeit von T und Z an Flüssig- oder Gasphase ist in Kap. 5.1. angegeben. CALF 15 hat als Variablen die K-Faktoren an Stelle der Molenbrüche x und y .



Unterprogramm: TET

Unterprogramm TET ermöglicht vorher ermittelte Temperaturabhängigkeit von TETA (T) bzw. ZETA (T) über einen Gleichungsansatz zur Phasengleichgewichtsberechnung in die Zielfunktionen CALF14 und CALF15 einzugeben. Besonders nützlich bei isobaren Rechnungen mit großen Temperaturdifferenzen, wo TETA nicht als konstant angesehen werden kann.

Ansatz: $TETA = C_1/T + C_2$, $ZETA = C_3/T + C_4$

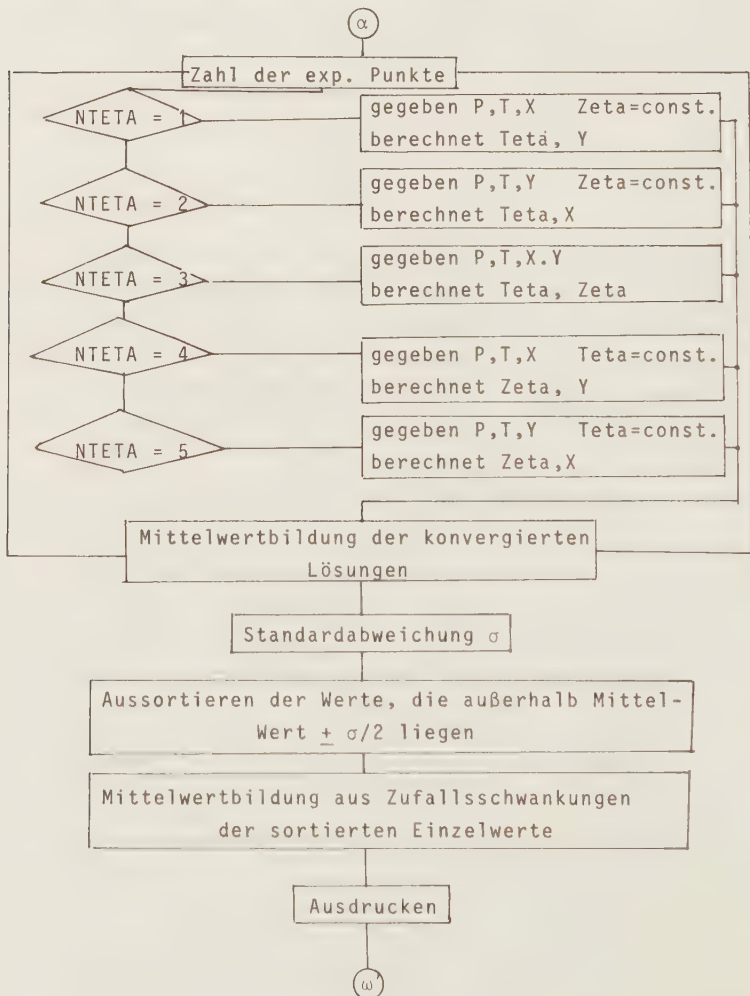
Für LLE und assoziierende VLE-Berechnungen wurde u.U.

$TETA = C_5 \cdot P + C_6$ bzw. $ZETA = C_7 \cdot P + C_8$ gesetzt.

Eine Reihe von Standardunterprogrammen, wie das Newton-Verfahren, Quasineutronverfahren (ohne Ableitungen), Nullstellensuche nach anderen Methoden (lineare Gradientenmethode, Regula falsi), und Lösen von kubischen Gleichungen mit trigonometrischen Funktionen ergänzen die Programmreihe (NEWTON, NEWQUA, NULLST, CUBRUT, REGFAL).

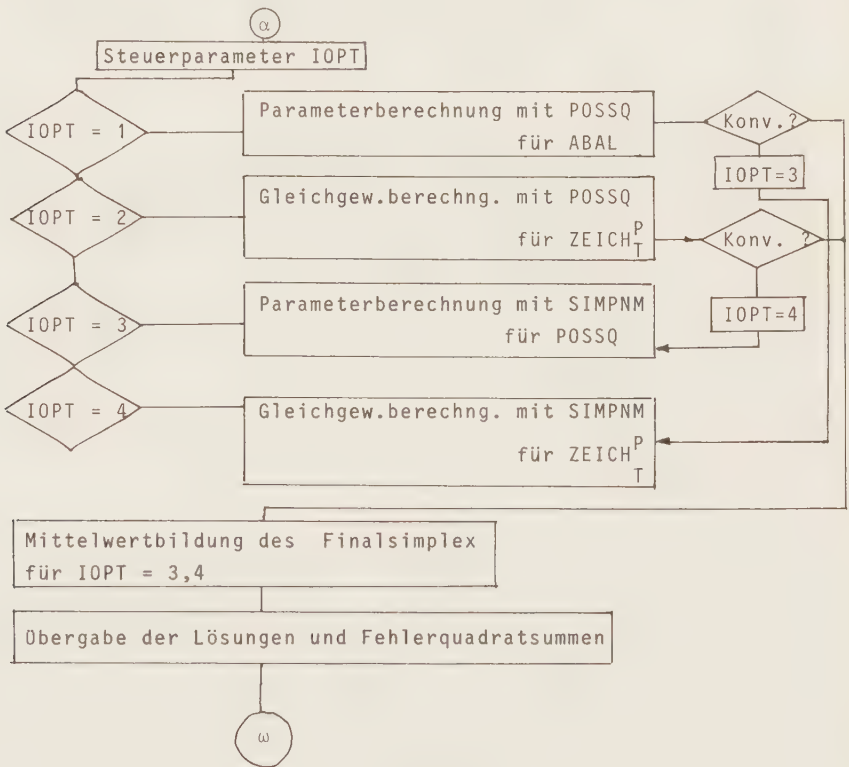
Blockdiagramm: Unterprogramm ALLE

Dieses Programm gestattet es, an alle experimentellen binären Punkte anzupassen und die Wechselwirkungsparameter Teta und/oder Zeta entsprechend der Steuerparameter NTETA = 1 bis 5 an Flüssig- bzw. Gasphase zu berechnen.



Blockdiagramm: Unterprogramm OPTIM

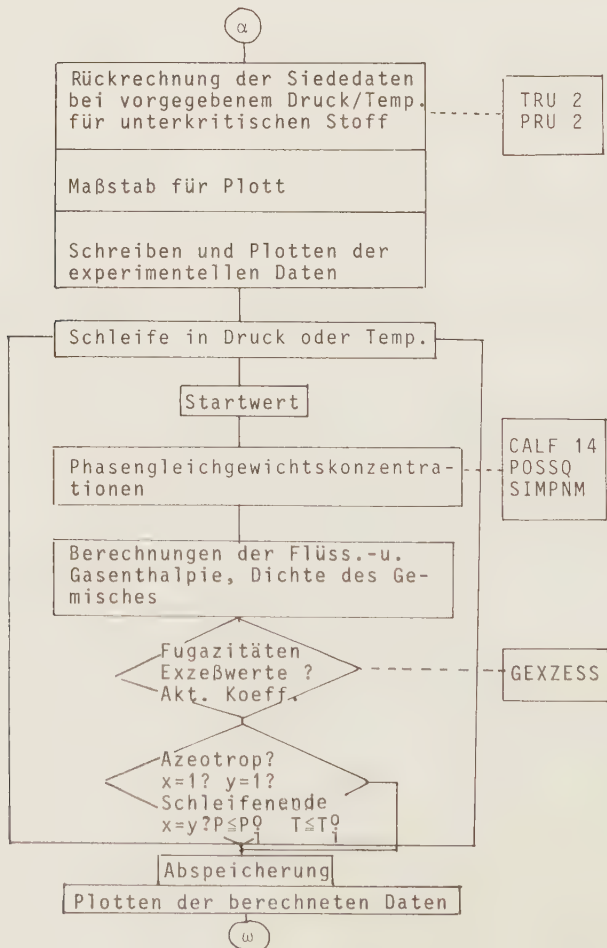
OPTIM sucht mit den Unterprogrammen POSSQ und SIMPNM die Nullstellen/kleinsten Fehlerquadrate der Zielfunktionen vom Typ: CALF. Es erzeugt die Zuweisung der Startwerte, der Simplex-Matrix und fragt die Konvergenz des Berechnungsverfahrens ab.



Blockdiagramm: Unterprogramm ZEICH_T^P

Dieses Programm berechnet, ausgehend von einem exp. Startwert (meist der Anpassungspunkt), die Gleichgewichtskonzentrationen der beiden koexistierenden Phasen bei gegebenem Druck (Isobar mit ZEICH P) oder Temperatur (Isotherm mit ZEICH T).

Gleichzeitig werden die berechneten und experimentellen Daten auf dem Plotter gezeichnet (in dem Rahmen, der mit PLOTT erstellt wurde).



Unterprogramm RECH $\begin{smallmatrix} P \\ T \end{smallmatrix}$

Dieses Programm ist weitgehend identisch mit ZEICH_T^P , hat aber im Gegensatz zu diesem nicht die Molenbrüche X_1 und Y_1 als Variable, sondern die K-Faktoren der Komponenten:

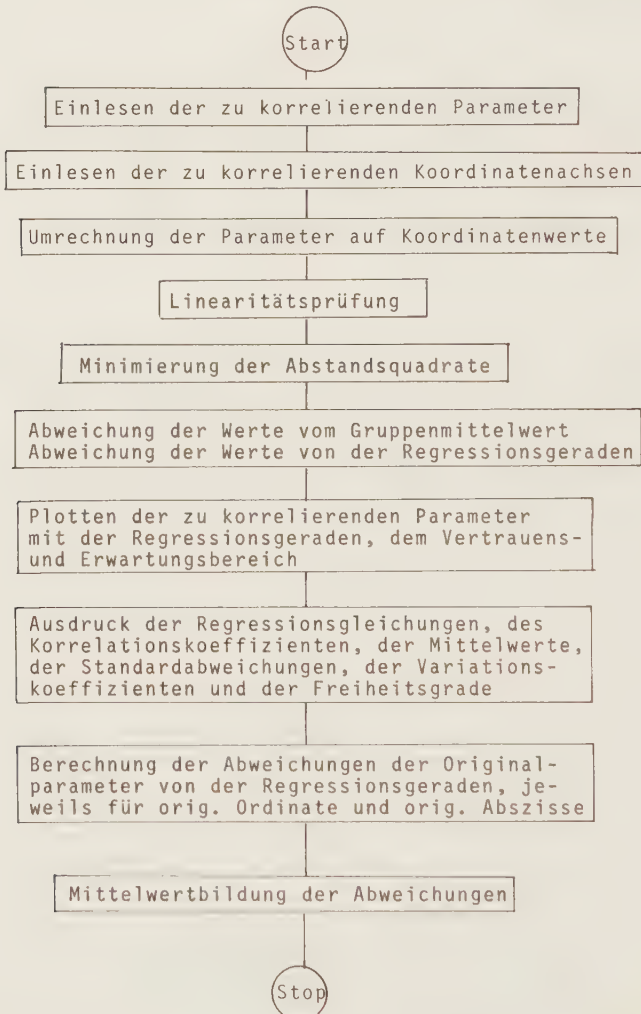
$$K_1 = Y_1/X_1 \text{ und } K_2 = Y_2/X_2.$$

Anstelle der Zielfunktion CALF14 tritt wegen geänderter Variablenzuweisung das Unterprogramm CALF15.

Die Unterprogramme POSSQ von J.M.Powell /102, 104/ und SIMPNM (Simplex-Nelder-Mead /103/) entsprechen im wesentlichen denen, die im Buch: Hoffmann und Hofmann, Einführung in die Optimierung /141/ angegeben sind.

Beide berechnen aus einer Zielfunktion $F_i(X_i) = 0$ (ohne Ableitungen) die Variablen X_i , bei denen die $\sum_i (F_i^2)$ am kleinsten wird.

Fließbild des Programms der Linearen Regressionsanalyse*



*Das Rechenprogramm zur linearen Regression wurde freundlicher-
weise von D. Weltle /99/ zur Verfügung gestellt.

FUNCTION VOLUM (ASI, 3, P, T, AL, N, KONVV)

=====

```

C      VOLUM BERECHNET VOLUMINA AUS MOD. PK-GLEICHUNG
C      KURISCHE GLEICHUNG DER FORM  $V^*3 + AA*V^*2 + BB*V + CC=0$ .
C      METHODE  $X=G(X)$  KOMBIN. MIT NEWTON (MOD.)

C      KONV=0 NICHT KONVERGIERT
C      KONV=-1 KONVERGIERT NICHT - STOP/RETURN UP   A,3 NEGATIV
C      KONV=1     KONVERGIERT
C      AUFRUF MIT A,P,AL  PSI P,T
C      ODER MIT ASI,0     PSI P,T      , DABEI AL=0. SETZ N
C      D.H. FUEHRE FEINE STOFFE ODER GEMISCHE
      PST=1.0E-12
      ACC=1.0E-06
      KONVV=1
      NW=61
      R=0.0347843
      R =P/1.01972
      MA=1
      AS=ASI
      IF (ABS(AL).GT.PST) AS= ASI*T**AL
      IF (AS.LT.PST.O2.P.LT.PST) KONVV=-1
      IF (KONVV.EQ.-1) WRITE (NW,82)
      IF (KONVV.EQ.-1) GOTO 75
      IF (AS.LT.PST.O8.P.LT.PST) GOTO 70
      IF (P.LE.PSI.O8.T.LE.PSI) WRITE (NW,82)
      IF (P.LE.PSI.O8.T.LE.PSI) WRITE (NW,93) P,T
      RT=R*T
      AA=-RT/P
      RB=AS/P+(1A-R)*P
      CC=-AS*P/P
      IF (N.EQ.1) XA=-(P*P*(P+AA)+CC)/RB
      IF (N.EQ.2) XA=-AA-(-12*AA+CC)/AA/AA
      N7=0
40     N7=N7+1
      F=((YA+AA)*XA+CC)*X1+CC
      FS=(3.*XA+2.*AA)*XA+CC
      F2S=6.*XA+2.*AA

      XN=XA-2.*F*FS/(2.*FS*FS-F*F2S)
      IF (ABS(F).LT.1.*F) GOTO 50
      IF (N7.GT.15) GOTO 60
      IF (ABS(XN-XA).LT.ACC*XN) GOTO 50
      XA=XN
      GOTO 40
50     IF (XN.LT.?) GOTO 60
      VOLUM=XN
      RETURN
60     MA=MA+1
      IF (ABS(F).GT.ACC) KONVV=0
      RETURN
70     KONVV=0
      WRITE (NW,80)
75     WRITE (NW,91)  AS,3,P,T,AL,N,XA,XN,F,FS,N7
      RETURN
80     FORMAT(1H,"VOLUM. BERECHNUNG UNMOEGLICH, KEINE LOESUNG, WERTE
A AS,P,P,T,AL,N,XA,XN,F,FS,N7=")
81     FORMAT(1X,5G12.5,I4,4G12.5,I4)
82     FORMAT(1X,"--- DATENINGABE,VOLUM,PAB. FALSCH -- ABRUCH")
      END

```

```

SUBROUTINE MAXWEL (NRUECK,AS,B,AL,P,PS,T,TS,F,NP,KONV)
=====
C   BERECHNET FLAECHENBEDINGUNG FUER REINEN STOFF MIT NRUECK=0
C   DT0. FUER NRUECK=1,2 FREHFALLS UND ....
C   AUFL0ESUNG NACH T=T(A,B,AL,P) FUER TRU MIT NRUECK=1
C   AUFL0ESUNG NACH P=P(A,B,AL,T) FUER PRU MIT NRUECK=2
C   LIT. CIT 43(1971)15,S.856-861, GLG.14 UND MOO. ABLEITUNGEN
C--  UEBERGEHENE PARAMETER A,B,AL ODER AS,B,AL=0.
C   KONV=0 WENN L0ESUNG NICHT KONVERGIERT
C   KONV=1 WEN L0ESUNG KONVERGIERT
C   KONV=-1 WENN PARAMETERUEBERGABE FEHLEPHAFI

DATA NW,NR,P,PI /61,60,0.0847843,1.98710/
C   NRUECK IN AT KP/CM**2
PST=1.E-05
KONV=0
ISTOP=0
IF(AS.LE.PSI. OR. B.LE.PSI) ISTOP=1
IF(ISTOP.EQ.0) GOTO 5
WRITE(NW,102) AS,B,AL
AS=ABS(AS)
B=ABS(B)
KONV=-1
RETURN

5   CONTINUE
NA=NRUECK+1
PT=P*T
IF(ABS(AL).GT.PSI) ASI=AS*T**AL
IF(ABS(AL).LE.PSI) ASI=AS
VL=VOLUM(ASI,B,P,T,0., 1,KONVV)
C   KONVV=0 ODER -1 NICHT KONVERGIERT, =1 KONVERGIERT
VG=VOLUM(ASI,B,P,T,0., 2,KONVV)
IF(ABS(VG-VL).GE.PSI) GOTO 10
KEIN ZWEIFPHASENGERIEBT MEHR UNTERSCHIEDRAP
C   VOLUMINA SIND GLEICH, KEINE BERECHNUNG IM ZWEI-PHASENGRIEBT MOEG
WRITE(NW,101) AS,B,AL,P,T,VG
F=0.
PS=P
TS=T
KONV=0
RETURN

10  CONTINUE
KONV=1
VLP=VL-P
VGP=VG-P
OLG=ALOG((VG+P)/VG)
OLL=ALOG((VL+P)/VL)
C   ABLEITUNGEN + LIMES X=1 FUER DAL,DAG,OLL,DLC
DAL=P.*AST
DAG=P.*ASI
DOL=0
DOLL=0
ADPT=AST/P/PT
20  FY=ALOG(VLP)+ADPT*OLG
FX=ALOG(VLP)+ADPT*OLL
F=FY-P*VG/PT-(FX-P*VL/PT)
C   F=ERR = MAXWELL-FLAECHENBEDINGUNG =0.
IF(NP.GT.0) WRITE(NW,103) AS,B,AL,P,T,F

```

```

IF(NA.EQ.3) GOTO 40
RETURN

C    ELIMINIERUNG VON T NACH DER METHODE X=G(X)
30  CONTINUE
    IF(ABS(AL).LT.PSI) GOTO 99
C    BEI NRUECK=1 MUSS ALPHA UND A EXPLIZIT GEGEBEN SEIN
C30  TS=(ASI/B*(OLL-QLG) -P*(VG-VL))/R/ALOG(VGB/VLB)
    TT=(ALOG(VGB/VLB)-DRG/VGB+DBL/VL)/ (QLG-OLL+DRG/(VG+B)-DBL/(VL+B
1  *3*R/AS
    TS=FXP(ALOG(-TT)/(AL-1.))
    IF(NP.GT.0) WRITE(NW,104) AS,B,AL,P,TS
    RETURN

40  CONTINUE
C    ELIMINIERUNG VON P NACH DER METHODE X=G(X)
    PS=(FY-FX)*RT/(VG-VL)
    IF(NP.GT.0) WRITE(NW,105) AS,P,AL,PS,T
    RETURN
99  WRITE(NW,106)
    KONV=1
    RETURN

101  FORMAT(1X,"VOL. IN MAX GLEICH AS,B,AL,P,T,VG= ",G12.5,5F12.5)
102  FORMAT(1X,"AS,B,AL=",3G15.5," PARAM. IN MAXWEL FEHLERHAFT")
103  FORMAT(1H,"MAXWELL AS,P,AL=",G12.5,2F12.5,
1  "P =",F12.5," AT",5X,"T =",F12.5," K",5X,"FPD=",G12.5)
104  FORMAT(1H,"MAXWELL AS,B,AL=",G12.5,2F12.5,
1  "P =",F12.5," AT",5X,"TS=",F12.5," K")
105  FORMAT(1H,"MAXWELL AS,B,AL=",G12.5,2F12.5,
1  "PS=",F12.5," AT",5X,"T =",F12.5," K")
106  FORMAT(1H," STOP IN MAXWELL FUER NRUECK=1, DA  A, ALPHA NICHT
1  EXPLIZIT GEGEBEN")
    END

```

```

SUBROUTINE ANP (AAA,BP,ALA)
C PROGRAMM BENÖTTIGT FOLGENDE UP VVLA, PG, LIES, BVOL
C PROGRAMM BERECHNET NACH DER EINSETZMETHODE DIE PARAMETER A,P,AL
C GLEICHUNG UNTER VERWENDUNG EINER ITERATIONSSCHLEIFE FUER ALPHA.
C FLUSSIGVOLUMEN, 2 DAMPDRUCKWERTE ODER VERDAMPFUNGSENTHALPIE UND
C DAMPDRUCKWERT. ODER 1 DAMPDRUCKWERT UND 1 PVT-WERT (UßBERKEIT.)
C STARTWERTVORGABE ÜBER COMMON, SONST AUS DEN KRITISCHEN DATEN
C EVTL. EINBAU DER STARTWERTVORGABE DUCH KORREL.GLEICHUNGEN.
C BENÖTIGTE DATEN PE,TE,VE,P2,T2,DH,P3,T3,V3,P0,GHG,PG,TC,
C NP=-1 DRUCKT NICHTS AUßER FEHLERMITTLUNGEN
C NP=0 DRUCKT NUR FEHLERMITTLUNGEN UND ENDERGEBNIS
C NP=1 TEILWEISER AUSDRUCK DER ZWISCHENERGEBNISSE
C NP=2 AUSDRUCK ALLER ZWISCHENERGEBNISSE
C
C TEMPERATUREN T2 UND T3 MÜSSEN NICHT GLEICH SEIN *****

COMMON/BLK2/ APK,BPK,ALR,A ,B ,AL ,ASI,PG,TC,PE,TE,VE,P1,T1,V1,P
AT2,VG2,VL2,P3,T3,V3,VGA,VLI,TH,DHF,DPT ,NPR,NPI,II,MM,N3,N4,VAR1
RVAR2,VAR3,VAR4
COMMON/BLK5/TASC,DHAS,AKC,AKPL,AKPG,AKX,AKY,NAK,KONVA,KGSTFU,
APHASE,FAKC
COMMON/BLK8/ NPL0,IOPT,NPT,KONVP,NTETA,ISTOP,NMISCH,IND,IND?,
A INDMAX,INDMIN,INDA,NTRU,NPRU
DIMENSION ANAME(10)
DATA NW,NR,P,PI,RDH /61,67,0.0847843,1.98719,0.023438186/

PSI=1.E-06

IF (MM.NE.0) WRITE(NW,112)
IF (MM.NE.0) ISTOP=1
IF (MM.NE.0) RETURN

IF (P2.LT.PSI) CALL LTES(ANAME)

MM=0
NP=NP2-1

NAK=0

C ERMITTLUNG EINES 2. DAMPDRUCKES WENN P3=P2
IF (P3.GE.PSI) GOTO 95
IF (ABS(P3-P2).LE.PSI) P3=P1
IF (ABS(T3-T2).LE.PSI) T3=T1
IF (T1.LE.PSI) STOP 1112
95 CONTINUE

N7=0
DPT=0.
DH=0.
ISCHL=0
ISCHM=7
ISCHM=12
NZGT=0

C STARTWERTVORGABE DER PARAMETER MOEGLICH, SONST ORIG.WERTE
C OD. BERECHNUNG MIT KORRELATIONSGLEICHUNG
AAA=0.
B3=0.

```

```

IF (ABS(AL).LT.PST) AL=ALP
IF (A.LT.PSI) A=APK
IF (P.LE.PSI) P=PSK
CALL RVOL

C
C ANPASSUNG AN FLUSS,VOLUMEN UND 1. DAMFDRUCKWERT BEI VORGELEG
NMAX=50
5 CONTINUE
IKONV=0
ALSTA=AL
DO 10 I=1,NMAX
A3=A
B3=B
N7=N7+1
CALL RVOL

IF (V3.LE.PSI) GOTO 50
C ANPASSUNG AN PVT-DATEN (EVTL. UEBERKRITISCH) WENN V3 GROSSEER )
A=(P3-P*T3/(V3-B))*V3*(V3+B)/T3**AL
A=APS(A)
GOTO 15
50 CONTINUE
NV=1
VL=VOLUM(A ,B,P3,T3,AL,NV,KONVV)
NV=2
VG=VOLUM(A ,B,P3,T3,AL,NV,KONVV)
C KONVV=-1 RETURN, DA BEG. A,B
IF (KONVV.EQ.-1) ISTOP=1
IF (KONVV.EQ.-1) RETURN

IF (ABS(VG-VL).LT.PST) IKONV=1
IF (IKONV.EQ.1) WRITE(NV,123)
IF (IKONV.EQ.1) GOTO 30
IF (2.-VL) 90,90,20

20 CONTINUE
FAK1=ALOG(ABS((VG-B)/(VL-B)))
FAK2=ALOG(ABS((VG+B)/(VL+B)*VL/VG))
FAK3=P*T3**((1.-AL)
A=(B*(1./(VG-B)-1./(VL-B))-FAK1)*FAK3/(FAK2+P*(1./(VG+B)-1./(VL+
*))
15 CONTINUE
IF (NP.EQ.2) WRITE(NV,102) ISCHL,A,B,AL,NZ
IF (ABS(A3-A).LT.A*PST .OR .ABS(B3-B).LT.B*PST ) GOTO 30
N7=N7
IF (N7-NMAX) 25,35,35
25 CONTINUE
10 CONTINUE
30 IF (NP.GE.1) WRITE(NV,107) ISCHL,A,B,AL,NZ,P3,T3,V3

C
C ANPASSUNG AN DEN 2. DAMFDRUCKWERT BEI VORGEGEBENEM ALPHA BZW.
C ANPASSUNG AN VERDAMPFUNGSENTHALPIE BEI T2
N7=0
DO 40 T=1,NMAX
IKONV=0
N7=N7+1
A2=A
NV=1
VL=VOLUM(A ,B,P2,T2,AL,NV,KONVV)

```

VG=VOLUM(A,B,P2,T2,AL,NV,KONVV)
IF (ABS(VG-VL).LE.PST) IKONV=1
IF (IKONV.EQ.1) GOTO 90
IF (2.-VL) 90,90,65

IF (IKONV.EQ.0) GOTO 65

```

65  CONTINUE
    VT=VL
    VA=VG
    IF (DH.LT.PSI) GOTO 55
C   ANPASSUNG AN FLUSS, VOLUMEN UND VERD. ENTHALPIE BEI VORGEREHNEM AL
    A=(DH-P2*(VG-VL))*P/T2**AL/(1.-AL)/ALOG((VL+P)/(VG+P)*VG/VL)
    GOTO 75
55  CONTINUE
    FAK1=ALOG(ABS((VG-P)/(VL-P)))
    FAK2=ALOG(ABS((VG+P)/(VL+P)*VL/VG))
    FAK3=P*P*T2**(1.-AL)
    A=(P*(1./(VG-P)-1./(VL-P))-FAK1)*FAK3/(FAK2+B*(1./(VG+P)-1./(VL+
*))
75  CONTINUE
    IF (NP.EQ.2) WRITE(NW,104) ISCHL,A,B,AL,NZ
    IF (ABS(A2-A).LT.A*PST) GOTO 60
    NZ2=NZ
    IF (NZ-NMAX) 45,35,35
45  CONTINUE
40  CONTINUE
60  NZG=NZ1+NZ2
    IF (NP.GE.1) WRITE(NW,108) ISCHL,A,B,AL,NZG
C
C   BERECHNEN DES NEUEN ALPHA-WERTES AUS BEIDEN A-WERTEN DER ANPASSU
C   ALA=ALOG(A3/A2)/ALOG(T3/T2)+ALSTA
C   AAA=A2*T2**(ALSTA-ALA)
C
    IF (ABS(T2-T3).LT.1.E-4) ALA=ALP
    IF (ABS(T2-T3).LT.1.E-4) AAA=A2
    IF (ABS(T2-T3).GT.1.E-4) ALA=ALOG(A3/A2)/ALOG(T3/T2)+ALSTA
    IF (ABS(T2-T3).GT.1.E-4) AAA=A2*T2**(ALSTA-ALA)
    IF (ABS(T2-T3).GT.1.E-04) DPDT=(P3-P2)/(T3-T2)
    NZGT=NZGT+NZG
    ISCHL=ISCHL+1
    IF (ABS(B-BR).LT.1.E-3) GOTO 70
    QQ=B
    IF (NP.GE.1) WRITE(NW,111) ISCHL,AAA,P2,ALA,NZGT
    IF (ABS(ALA-AL).LT.3.E-5) GOTO 70
C   UMSETZEN FÜR ITERATION VON ALPHA
    A=AAA
    B=BQ
    AL=ALA
    IF (ISCHL-ISCHM) 5,90,80
C   SCHLEIFE ZUR BERECHNUNG VON ALPHA, ENTFACHT WENN TC = T2
70  CONTINUE
    DHR=RDH*(P2*(VA-VT)+AAA/B9*(1.-ALA)*T2**ALA*ALOG(VA/(VA+P
*(VT+P3)/VT))
    DIFF=0.
    IF (DHE.GT.PSI) DIFF=(1.-DHR/DHE)*100.
C   ENDERGEBNISSE
    IF (NP.GE.0) WRITE(NW,109) ISCHL,NZGT,AAA,B3,ALA,VA,VT,DPDT,DH,P2,
    A=AAA

```

```

AL=ALA
C RUECKRECHNUNG DER BERECHNETEN KRITISCHEN DATEN, NACH ANPASSUNG /
OIA=0.427480233
TCC=0.2026768565*ASI/R/B
PGC=OIA*R*P*TCC*TCC/ASI
PCR=PGC/1.01972
IF (NP.GE.1) WRITE(NW,121) PCR,TCC
C ENDWEERTUEBERGABE
RETURN
35 WRITE(NW,103) NMAX
WRITE(NW,102) ISCHL,A,B,AL,NMAX
90 WRITE(NW,102) ISCHL,A,B,AL,N7
C ABRUCH, STARTWERTE ZUGEWIESEN, VG=VL
WRITE(NW,105)
C ** WENN A,B,AL DURCH KONTROLLE VORGEGESEN, DANN UMSETZEN ZU A?
AAA=APK
BB=BRK
ALA=ALR
IF (NP.GE.1) WRITE(NW,102) ISCHL,AAA,BB,ALA,N7GT
A=AAA
B=BB
AL=ALA
C ENDWEERTUEBERGABE
RETURN
C ABRUCH MIT LED. PARAM. ISCHL=12 ERRECHT
80 WRITE(NW,106)
DHP=0.0234236*(P2*(VA-VI)+AAA/BB*(1.-ALA)*T2**ALA*ALOG(VA/(VA+B)
*(VI+BB)/VI))
DIFF=0.
IF (DHE.GT.PST) DIFF=(1.-DHP/DHF)*100.
WRITE(NW,122) DHP,DIFF,VA,VI
WRITE(NW,102) ISCHL,AAA,BB,ALA,N7GT
C RUECKRECHNUNG DER BERECHNETEN KRITISCHEN DATEN, NACH ANPASSUNG /
OIA=0.427480233
TCC=0.2026768565*AST/R/B
PGC=OIA*R*P*TCC*TCC/AST
PCR=PGC/1.01972
IF (NP.GE.1) WRITE(NW,121) PCR,TCC
RETURN
C101 FORMAT(1X,1X,613.5)
102 FORMAT(1X,I3,".PD+VF=AMP. A,B,AL= ",3F15.5,5X,"NACH ",I5,2X,"ITER
*TIONEN")
103 FORMAT(1X," NMAX MIT ",I5," IN AMP ZU KLEIN")
104 FORMAT(1X,I3,".AMP AN 2.DRF.DRUCK A,B,AL=",
*3G15.5,5X,"NACH ",I5,2X,"ITERATIONEN")
105 FORMAT(1X,"VG,VL IN AMP-2 GLEICH, BERECHNUNG ABGEBOCHEN, STARTW
*TE ZUGEWIESEN"/,1X,"P2,T2 ODER P3,T3 AENDERN, ODER STARTWERTE VO
RGEFEN")
106 FORMAT(1X,"BERECHNUNG HAT NICHT KONVERGIERT, ABRUCH MITLED.
*PARAMETER"/)
107 FORMAT(1X,I3,".PD+VF=AMP. A,B,AL= ",3F15.5,5X,"NACH "I5,2X,"ITER
*TIONEN "/ " MIT P3,T3,V3= ",7X,3F15.5,5X,"Z W I S C H E N ERGEBN
**")
108 FORMAT(1X,I3,".PD+VF=AMP. A,B,AL= ",3F15.5,5X,"NACH ",I5,2X,"ZWI
*HEN ITERATIONEN")
109 FORMAT(1X,"ERGEBNISSE NACH",I5," SCHLEIFFEN UND",I5," GESAMTITERA
TIONEN"/,5X,"AA",12X,"BB",12X,"ALA"/,1X,613.6,2G13.5,3G12.4,5
23X,"DIFF=",F6.2," %")
111 FORMAT(1X,I5,".TE SCHLEIFF, AA,BA,ALA= ",3G15.5,2X,"BEI",I5,2X,
**"GESAMTITERATIONEN"/)

```

SUBROUTINE CALF14 (N,X,X,F)

```

C-----
C  BERECHNET UP'S :      VOLUM
C  ABLEITUNG DER MAXWELL-BEGLICUNG FÜR ALLG. MISCHUNGSREGEL 4.8.
C  PARTIELLE ABLEITUNGEN VON DA NACH DNI BZW. DB NACH DNI
C  ABLEITUNGEN  DA/DNI = DA/DZI * DZ/DNI      DB/DNI=DB/DZI * DZ/DNI
C-----
C  STEUERUNG VON NTETA
C  NTETA  0      1      2      3      4      5
C  GEGEB. P,T      P,T,X      P,T,Y      P,T,X,Y      P,T,X      P,T,Y
C  BERECH. X,Y      TETA,Y      TETA,X      TETA,ZETA      ZETA,Y      ZETA,X
C  DAREI TETA,ZETA      ZETA      ZETA      -      TETA      TETA
C-----
      COMMON/BLK1/ A11,B1,AL1,A22,B2,AL2,AS1,AS2,AS12,VG,VL,PER,TRR,XR
      AYPR,YBR,XBR,P ,T ,TETA,ZETA,POT,VAR,KONVV,GM1,GM2
      COMMON/BLK2/ARK,PRK,ALR,A,B,AL,ASI,PC,TC,PEX,TEX,VF,P1,T1,V1,P2,
      A T2,VG2,VL2,P3,T3,V3,VGA,VL1,DH,DHE,DDDT,NP2,NP ,II,MM,N3,N4,VAP
      BVAR2,VAR3,VAP4
      COMMON/BLK5/TASS,DHAG,AKC,AKPL,AKPG,AKX,AKY,NAK,KONVA,KC,IC ,
      A IPHASE,FAKO
      COMMON/BLK8/ NPLD,IPT,NPT,KONVP,NTETA,ISTOP,NMISCH,IND,IND2,
      AINDMAX,INDMIN,IND4,NTFU,NPRU,NBILD,NDASH
      COMMON/BLK7/ AX,AY,BX,BY,B12,Y1L,X2L,Y1G,Y2G,Z1L,Z2L,Z1G,Z2G

      DIMENSION X(2),F(2)
      DATA NW,P /61,0.9847343/
      PSI=1.0E-10
      NAK=0
      AS1=A11*T**AL1
      AS2=A22*T**AL2
      NT= NTETA+1

      GOTO(10,20,31,25,26,27), NT
C  10  BERECHNET GLEICHGEWICHTSKONZ. X,Y      GEGEBEN P,T,TETA,ZETA      NTETA
      CONTINUE
      IF(NMISCH.EQ.1) GOTO 11
      X1=Y(1)
      Y1=X(2)
      GOTO 35
C  11  FKI=X(1)
      FKJ=X(2)
      X1=(1.000(-FKJ))/(FKI-FKJ)
      Y1=FKI*X1
      GOTO 35
C  20  BERECHNET TETA UND Y      BEI GEGE. P,T,X (EVTL,ZETA)      NTETA=1
      TETA=X(1)
      X1=XRR
      Y1=X(2)
      GOTO 35
C  21  BERECHNET XUND TETA      BEI VORGEG. P,T,Y,      NTETA=2
      TETA=X(1)
      X1=X(2)
      Y1=YPR
      GOTO 35
C  25  BERECHNET ZETA UND TETA      BEI FESTEM P,T,X,Y      NTETA=3
      TETA=X(1)
      ZETA=X(2)

```

```

Y1=YRP
GOTO 35
26  BEFEHNET ZETA UND Y GEGEBEN P,T,Y
    ZETA=X(1)
    Y1=X(2)
    X1=YRP
    GOTO 35
27  BEFEHNET ZETA UND X BEI GEGEBENEM P,T,Y
    ZETA=X(1)
    X1=X(2)
    Y1=YRP
35  CONTINUE

IF(Y1.LT.0.) Y1=0.0
IF(Y1.GT.1.000000) Y1=1.00000000
C   IF(Y1.GE.1.0000) Y1=1.0000-PSI
Y2=1.00000-Y1
IF(Y1.GE.1.00000) X1=1.00000-PSI
IF(Y1.LT.PSI) Y1=PSI
X2=1.0000-X1
FKI=Y1/X1
FKJ=Y2/Y2

C   TET BEFEHNET TETA,ZETA VON T O. P, WENN BEIGEFUEGT,
TET(NTETA,EQ,1) CALL TET

C   MISCHUNGSPEGELN NACH FENLICH,KWONG/ JOEFF,ZUDHKEVITCH /SCHNEIDER
C   MISCH. REGEL NACH FENLICH/KWONG AQ=SUI*SUJ ZI*7J*ASIJ MIT ASIJ=
C   (1.-TETA)*SQRT(AS1*ASJ) (JCEFF/ZUDHKEVITX)
C   R=SQRT(SUT SUJ ZI*7J*RI*RJ*FAKTOR) MIT FAKTOR=1 FUER I=J, =(1.-
C   FUER I≠J ZETA KANN SEIN
C   FUER ZETA=P ERGIBT SICH ALTE MISCHUNGSREGEL RQ=SUI ZI*PI WENN SU
C   MISCHUNGSPEGEL FUER Pk-PARAMETER
AQ12=(1.-TETA)*SQRT(AQ1*AQ2)

AY=Y1*Y1*AS1+Y2*Y2*AQ2+2.*X1*X2*AQ12

AY=Y1*Y1*AQ1+Y2*Y2*AQ2+2.*Y1*Y2*AQ12

R12=(1.-ZETA)*R1*R2
S1R=(X1*R1+Y2*R2)**2-2.*Y1*Y2*X1*R2*ZETA

RX=SQRT(AQ1(S1R))
S1R=(Y1*R1+Y2*R2)**2-2.*Y1*Y2*Y1*R2*ZETA

RY=SQRT(AQ1(S1R))

C   MAXWELL SCHE FLAECHEIN, ERINGUNG FUER KOMP. 1 + 2
KONVV=1
VL=VOLUM(AV,P,T,0.,1,KONVV)
IF(KONVV) 70,70,2
2  V1=VOLUM(AV,P,T,0.,2,KONVV)
IF(KONVV) 70,70,3
C   VOLUMENBEFEHUNG KONVERGIERT
3  CONTINUE

```

```

VGBR=VG+RY
VLB=VL-RY
VLBR=VL+RX
QV=VLB/VGB
VOLL=VLBR/VL
VOLG=VGBR/VG
QLV=ALOG(VOLG)
QLL=ALOG(VOLL)
FAKR=1./P/T

```

C

```

DO 110 IKOMP=1,2
GOTO (4,5), IKOMP

```

C

```

IKOMP=1

```

4

```

BI=P1
AST=AS1
ZIL=X1
ZIG=Y1
XX=X1
YY=Y1

```

C

```

FKI=FKI

```

C

```

GOTO 5

```

C

```

IKOMP=2

```

5

```

BI=P2
AST=AS2
ZIL=X2
ZIG=Y2
XX=X2
YY=Y2

```

C

```

FKI=FKI

```

6

```

CONTINUE

```

C

```

QBL=(ZIL*BI*BT+(1.-ZIL)*BI2)/PX
QBG=(ZIG*BI*BT+(1.-ZIG)*BI2)/PY
QAL=2.*(ZIL*AST+(1.-ZIL)*AS12)
QAG=2.*(ZIG*AST+(1.-ZIG)*AS12)

```

C

C

C

```

ZIFLEKT. F(I)=DIFF. DES CHEM. POTENTIAL DER GAS- U. FLUESS.PHASE
WERT=QV*FKI
F(IKOMP)=ALOG(WERT)+QBG/VGB-QBL/VLB+FAKR*(QAL*QLL/3.-QAG*QLV/PY
+QBL*AX/RX/PY*(-QLL+PX/VLBR)+QBG*AY/RX/PY*(QLV-PY/VGB))

```

C

C

```

110 IF (NTETA.FC,3) F(IKOMP) = APO(F(IKOMP))+(NTETA**2 +7ETA**2)*C.C4
CONTINUE

```

```

X1L=X1
X2L=X2
Y1G=Y1
Y2G=Y2
Z1L=X1L
Z2L=X2L
Z1G=Y1G
Z2G=Y2G
RETURN
END

```

SUBROUTINE ANTET (INDT,NPP)

=====

```

C  BEZEICHNET TETA 37W, ZETA FUER INDT
C  VORGEGEBENE FELDGR. PF,TE,XF,YF, STOFF1/2,ND, NPT,NTETA,P,T,INDT
C  BENUTZTIGT UP S : CALF14,POSSO,VOLUM
C  NPT=-1 KEIN AUSDRUCK, =0 NUR ZAHLFNAUSDRUCK, .GT.0 MIT KOPFZEILE
C  NPOS %10 WENN NPTINT .GE.2 FUER POWWELL
C  POSSO-AUSDRUCK FUER NPP=2

```

STEUERUNG VON NTETA

NTETA	0	1	2	3	4	5
GEGEB. P,T		P,T,X	P,T,Y	P,T,X,Y	P,T,X	P,T,Y
BERECH. X,Y		TETA,Y	TETA,X	TETA,ZETA	ZETA,Y	ZETA,X
DABEI TETA,ZETA		ZETA	ZETA	-	TETA	TETA

TETA UND ZETA MUSSEN FUER NTETA=-1 VORGEGEBEN SEIN

```

COMMON/BLK1/ A11,B1,AL1,A22,B2,AL2,AS1,AS2,AS12,VG,VL,PRR,TRR,XP
A,YRR,YRER,XRER,P,T,TETA,ZETA,POI,VAR,KONVV,GM1,GM2
COMMON/BLK3/ G,GL,N),MI,NT,TMAX,TMIN,PMAX,PMIN,IFFEER
COMMON/BLK4/ NPLQ,IQPT,NPT,KONVP,NTETA,ISTOP,NMISCH,IND,IND2,
AINOMAX,INOMIN,INDA,NTEU,NPPU,NBILD,NQASH
COMMON /ANR/ PF(40),TF(40),XF(40),YE(40),ANAME(20)
COMMON XC(100),YC(100),PC(100),TC(100),TFA(20),ITEXT(20),ISY(10)
A,STOFF1(8),STOFF2(8)
DIMENSION X(2),F(2),F(2)
EXTERNAL CALF14
DATA NR,NV /60,61/
IF (NTETA.EQ.-1) WRITE(NW,105)
IF (NTETA.EQ.-1) WRITE(NK,105) A11,B1,AL1,GM1,STOFF1,A22,B2,AL2,
AGM2,STOFF2
IF (NTETA.EQ.0) NTETA=1
J=0
FF=0.
VAR3=0.
X(1)=0.
X(2)=0.
F(1)=0.
F(2)=0.
NPOS=0
YRER=0.
DIFT=0.
ISTOP=0
PSI=1.0F-10
SUPSI=2.0F-04
IF (NPT.EQ.1) GOTO 1
ISOBAR NPT=2
PRR=P
PRA=PRR/1.01972
TRR=TF (INDT)
T=TRR
GOTO 2
ISOTHERM NPT=1
TRR=T
PRR=PF (INDT)
P=PRR

```

```

2      XPR=XF(INOT)
      YPR=YF(INOT)
      YPR=YPR
      XPR=XPR

0
0      PRUEFUNG DER DATENUEBEREINBAR
      XYPR=XPR*YPR
      TPR=TPR*PRP
      IF (XYPR.GT.PST.AND.TPR.GT.PST) GOTO 5
      WRITE(NW,113)
      WRITE(NW,103)
      WRITE(NW,104)
      WRITE(NW,101) TETA,XPR,YPR,PRP,TPR,YPR,ZETA,NT-T
      ISTOP=1
      GOTO 40

5      CONTINUE
0      ANPASSUNGSDATEN VORHANDEN
      AS1=A11*TPR**AL1
      AS2=A22*TPR**AL2
      IF (NTETA.EQ.-1) GOTO 50
      MAXF=500
      NVAR=2
      MEUNK=2
      IF (NPR.GE.2) NPOS=10
0      STARTWERTEANSEHUNG VON TETA
      DO 15 J=1,3
      XSTA=0.
      IF (J.EQ.2) XSTA=0.2
      IF (J.EQ.3) XSTA=-0.2
      DO 11 IJ=1,2
11     X(IJ)=XSTA
      FSC=1.0F+03
      F(2)=5.0F-08
      F(1)=5.0F-08
      IF (NTETA.EQ.1) X(2)=YPR
      IF (NTETA.EQ.2) Y(2)=XPR
      IF (NTETA.EQ.4) X(2)=YPR
      IF (NTETA.EQ.5) Y(2)=YPR
      CALL POSSO (NVAR,MEUNK,X,F,E,FSC,NPOS,MAXF,CALF14,FF)
      SUM=ABS(F(1))+ABS(F(2))
      IF (SUM.LE.SUMINI) GOTO 35
15     CONTINUE
      ISTOP=1
      WRITE(NW,112)
35     CONTINUE
      IF (NTETA.LE.3) TETA=X(1)
      IF (NTETA.GE.4) ZETA=X(1)
      VAP=X(2)
      IF (NTETA.EQ.1) YPR=VAP
      IF (NTETA.EQ.2) XPR=VAP
      IF (NTETA.EQ.3) ZETA=VAP
      IF (NTETA.EQ.4) YPR=YPR
      IF (NTETA.EQ.5) XPR=VAP
      IF (NTETA.EQ.1) DIFT=(1.-YPR/XPR)*100.
      IF (NTETA.EQ.2) DIFT=(1.-XPR/YPR)*100.
      IF (NTETA.EQ.4) DIFT=(1.-YPR/YPR)*100.
      IF (NTETA.EQ.5) DIFT=(1.-XPR/XPR)*100.
      IF (NTETA.LE.2) VAPR=ZETA
      IF (NTETA.GE.4) VAPR=TETA
      IF (NPR) 40,20,30

```

```

GOTO 40
30 WRITE(NW,105) A11,B1,AL1,GM1,STOFF1,A22,B2,AL2,GM2,STOFF2
C  UBERSCHRIFTEN FÜR ERGEBNISSE
WRITE(NW,113)
WRITE(NW,113)
IF(ISTOP.NF.1) WRITE(NW,115)
IF(ISTOP.NF.1) WRITE(NW,113)
IF(NTETA.EQ.1) WRITE(NW,104)
IF(NTETA.EQ.2) WRITE(NW,107)
IF(NTETA.EQ.3) WRITE(NW,108)
IF(NTETA.EQ.4) WRITE(NW,109)
IF(NTETA.EQ.5) WRITE(NW,110)
WRITE(NW,101)Y(1),XPD,YPD,PRA,TRP,X(1),DIET,VAR3,NTETA,SUM,I
IF(ABS(ETTA).GE.1.) WRITE(NW,114)
IF(ABS(ZETA).GE.1.) WRITE(NW,114)
40 NTETA=0
RETURN
50 WRITE(NW,103)
WRITE(NW,101) ETTA,VAR3,YPD,PRA,TRP,ZETA,DIET,VAR3,NTETA,SUM,J
NTETA=0
RETURN
101 FORMAT(1X,3F8.5,F9.3,F8.2,F8.5,F8.2,"./.",F8.5,I4,1P11.1,15)
102 FORMAT(90X,"ZETA/ZETA-BERECHNUNG. KONVERGIERT NICHT. WERTE=")
103 FORMAT (1X,"DATEINGABE IN ANTES FEHLERHAFT")
104 FORMAT(1X,"ZETA",6X,"X1",7X,"Y1",6X,"P(PAR)",3X,"I(K)",3X,"YBER"
A4X,"Y-YBER",6X,"ZETA",1X,"NTETA",2X,"SUM",6X,"IT.NR")
105 FORMAT(1H,"3PARAMETER"/,1X,"KOMP. 1 A,B,ALPHA="
A612.2,2F10.5, 8X,"MOL.GEW.=" ,F10.2,10X,8A4/,1X,"<M>P. 2 A,B,AL
9A=" ,F12.2,2F10.5,8X,"MOL.GEW.=" ,F10.2,10X,8A4)
106 FORMAT(1X,"NTETA=-1,BERECHNUNG UNTER ZUWEISUNG VON YPD,YPD, UBER
ADDITION")
107 FORMAT(1X,"ZETA",6X,"X1",7X,"Y1",6X,"P(PAR)",3X,"I(K)",3X,"YBER"
A4X,"X-YBER",6X,"ZETA",1X,"NTETA",2X,"SUM",6X,"IT.NR")
108 FORMAT(1X,"ZETA",6X,"X1",7X,"Y1",6X,"P(PAR)",3X,"I(K)",3X,"ZETA"
A4X,"DIFF. ",6X,"VAR. ",1X,"NTETA",2X,"SUM",6X,"IT.NR")
109 FORMAT(1X,"ZETA",6X,"X1",7X,"Y1",6X,"P(PAR)",3X,"I(K)",3X,"YBER"
A4X,"Y-YBER",6X,"ZETA",1X,"NTETA",2X,"SUM",6X,"IT.NR")
110 FORMAT(1X,"ZETA",6X,"X1",7X,"Y1",6X,"P(PAR)",3X,"I(K)",3X,"YBER"
A4X,"X-YBER",6X,"ZETA",1X,"NTETA",2X,"SUM",6X,"IT.NR")
113 FORMAT(1H )
114 FORMAT(1H ,10PX,"ZETA UND ZETA GROSSE 1")
115 FORMAT(1X,"BERECHNEN DES BINÄREN WECHSELWIRK.PARAMETERS")
END

```

SUBROUTINE ALLE (ITET,TZET,ND)

=====

BERECHNET NACH STEUERPARAMETER NTET (1-5) FUER ALLE EXP. WERTE VON
TETA- ODER ZETAKRISTIE UNTER AUSDRUCKEN UND ABSCHLJ. DER MITTL. BILDUNG
BILDUNG UND ABSCHLIESSENDEER ZUWEISUNG AN TETA / Z-TA ALS MITTL.
VERWENDETE EXP. DATENZAHLEN = GESAMTZAHL - 2 (WEGEN X=1, X=0)
UND SELEKTIERT DANACH ALLE WERTE, DIE MEHR ALS DIE MITTL. ANW-I
VOM MITTLWERT HABEN.
BENÖTIGTE UP'S ANTET,CALF14,POSSC, VOLUM
ISTOP=1 = NICHTKONVERGENZ IN ANTET / 00. KEINE BERECHNUNG. MÖGLICH

COMMON /ANB/ PF(40),TF(40),YE(40),YF(40),ANAME(20)
COMMON/PLK1/A11,A1,A11,A22,E2,AL2,A71,AS2,AS12,VG,VL,PF,T,XP,XP
A22P,Y3ER,Y3ER,P,T,TETA,ZETA,POT,VAR,KONVV,G41,G42
COMMON/BLK2/A1K,PPK,ALP,A2,AL,AGI,FO,IC,PEX,TEX,VF,P1,T1,A1P2,
A12,VG2,VL2,P2,E2,V2,VGA,VLJ,OH,IC,OPET,PPK,PP,II,AM,AR,AL,PT
R,DIF2,VAR3,VAR4,TETSTO,ZETSTO
COMMON/BLK8/ NPLC,IOPI,API,KONVP,TETA,ISTOP,MATCH,INDA,INDA,
AINDMAX,INDMIN,INDA,NTPU,NPPU,NBILD,NDASH
COMMON X0(100),Y0(100),P0(100),T0(100),IF4(20),ITEXT(20),TSY(100)
A,STOFF1(8),STOFF2(8)
DIMENSION TET(40),DIF1(40),TZET(40),KONVT(40)

NV=61
PSI=1.0F-06
DIF1=0.
DIF2=0.
VAR3=0.
VAR4=0.
N1=N0-1
IF (NTETA.EQ.-1) RETURN
IF (NTETA.EQ.0) WRITE (PW,110)
IF (NTETA.EQ.1) NTETA=1
NTET=NTETA
NSTO=NTETA
SUM=0.
SUMZ=0.
I7AHL=0
I2=2
DO 5 I=1,40
IF (KONVT(I).EQ.-1) ICY(I)=8
KONVT(I)=1
TZET(I)=0.
ITET(I)=0.

IF (ND.GT.40) WRITE (NV,107)
IF (ND.GT.40) N01=39
DO 10 I=2,N01
IOP=0

IF (ISTOP.EQ.1) I2=3
IF (I.EQ.1) IOP=1

HINWEIS: ISY=8 KEINE ANPASSUNG, =9 KEIN PLOTTEREN DER PUNKTES
IF (ISY(I).EQ.8) KONVT(I)=-1

IF (ISY(I).EQ.8) GOTO 9
IF (XF(I).EQ.1.) GOTO 10
NTETA=NSTO
CALL ANTET (I,IOP)
IF (I.EQ.INDA) XSTO=XP
IF (I.EQ.INDA) XSTO=XP
IF (ISTOP.EQ.1) GOTO 10

```

      IZ AHL= IZ AHL+1
      IF (NTET.LE.3) SUM=SUM+TETA
      IF (NTET.GT.3) SUM=SUM+ZETA
      IF (NTET.EQ.3) SUM7=SUM7+7*ETA
C     ABSPEICHERUNG DER LÖSUNGEN
      IF (NTET.LE.3) TTET(I)=TETA
      IF (NTET.EQ.3) TZET(I)=7*ETA
      IF (NTET.GT.3) TTET(I)=ZETA
      CONTINUE
      IF (ISY(I).EQ.8) ISY(I)=1
10    CONTINUE
C     AUSSORTIEREN DER WERTE, DIE MEHR ALS +-SIGMA/2 VOM MITTELW. ABWEI
      ND12=ND1-1
      IF (IZ AHL.GE.1) SUM=SUM/FLOAT (IZ AHL)
      IF (IZ AHL.GE.1) SUM7=SUM7/FLOAT (IZ AHL)
      IF (NTET.LT.3) WRITE (NW,101) SUM,IZ AHL
      IF (NTET.EQ.3) WRITE (NW,108) SUM,IZ AHL,SUM7
      IF (NTET.GT.3) WRITE (NW,102) SUM,IZ AHL

      NPPR=1
      IF (NTET.GT.3) GOTO 70
      IF (NPT.EQ.1) CALL REGP (PE,TTET,KONVT,ND,NPPR,VAR3,VAR4)
      IF (NPT.EQ.2) CALL REGT (TE,TTET,KONVT,ND,NPPR,VAR3,VAR4)
70    CONTINUE
      IF (NTET.LT.3) GOTO 60
      IF (NPT.EQ.1) CALL REGP (PE,TZET,KONVT,ND,NPPR,DIF1,DIF2)
      IF (NPT.EQ.2) CALL REGT (TE,TZET,KONVT,ND,NPPR,DIF1,DIF2)
60    CONTINUE
      SUMDIF=0.
      SU2DIF=0.
      SUMT7=0.
      IZ AHL=0
      DO 20 I=2,ND1
      IZ1=IZ AHL
      IZ AHL=IZ AHL+1
      TTET7(I)=SUM-TTET(I)
      SU2DIF=SU2DIF+TTET7(I)*DIF7(I)
      IF ( IZ1 ) 55,55,15
20    CONTINUE
C     BERECHNUNG DER STANDARDABWEICHUNG UND DER ABWEICHENDEN WERTE
C     SIGMA=SQRT ((SUMX**2 -SUMX*SUMX/N)/N-1)
      SIGMA=SQRT (ABS (SU2DIF-SUMDIF*SUMDIF/FLCAT (IZ AHL))/FLOAT (IZ AHL-1) )
      SUMTN=SUM-SIGMA/2.
      SUPLUS=SUM+SIGMA/2.
C     WRITE (NW,105) SIGMA,SUMIN,SUPLUS

      SU7=0.
      IZ AHL=0
      DO 30 I=2,ND1
C     MITTELWERTBILDUNG DER SELEKTIERTEN WERTE
      IF (TTET(I).LT.SUMIN) GOTO 35
      IF (TTET(I).GT.SUPLUS) GOTO 35
      IZ AHL=IZ AHL+1
      SU7=SU7+TZET(I)
      SUMTZ=SUMT7+TTET(I)
      KONVT(I)=1
35    CONTINUE
30    CONTINUE
      WRITE (NW,103)

```

```

SUM=SUM7/FLD4T(I7AHL)
SUM7= SUM7/FLD4T(I7AHL)
00 40 I=2,N01
IF (KONT(I),EQ.1) WRITE(NK,104) ITET(I),ZETA(J),I
CONTINUE
41 CONTINUE
C ZUWEISUNG DES MITTELWERTES
IF (NTET.LE.3) ZETA=SUM
IF (NTET.EQ.3) ZETA=SUM7
IF (NTET.GT.3) ZETA=GIN
IF (NTET.LT.3) WRITE(NK,101) SUM,I7AHL
IF (NTET.GT.3) WRITE(NK,102) SUM,I7AHL
IF (NTET.EQ.3) WRITE(NK,100) SUM,SUM7,I7AHL
C ABSPEICHERUNG FUER PLOTT TETSTO, ZETSTO
TETSTO=TETA
ZETSTO=ZETA
C ZUWEISUNG DER BERECHNETEN ANPASSUNGSWERTE, DA KEINE MN-BILDG. MO
XREP=XSTO
YREP=YSTO
C ZUWEISUNG, DAMIT BEI MITTELWERTBILDUNG RECHNER TROTZDEM WEITERRECH
ISTOP=0
RETURN
55 CONTINUE
WRITE(NK,106) I7AHL
GOTO 41
101 FORMAT(1H ,F9.5," =TETA-MITTELWERT",I3," WERT "/)
102 FORMAT(1H ,F9.5," =ZETA-MITTELWERT",I3," WERT "/)
103 FORMAT(1H , "SELEKTION DER ANPASSUNGSPARAMETER:")
104 FORMAT(1H ,F9.5,2X,F9.5," PUNKT NK.",I3)
C105 FORMAT(1H ,54X,"STANDARDABWEICHUNG SIGMA=",F10.5,3X,"MIN.+"X.2
C 1 WERT=",2612.5)
106 FORMAT(1H , "NUR",I2," WERT ZUR BERECHNUNG VORHANDEN")
107 FORMAT(1H , "ZU VIELE EXG. DATEN IN ALLE, N01 AUF 40")
108 FORMAT(1H ,F9.5," =TETA-MITTELWERT",I3," WERT ",F9.5,F9.5,"
1-MITTELWERT"/)
109 FORMAT(1H ,F9.5,2X,F9.5," MITTELWERT FUER",I3," WERT"/)
110 FORMAT(1H ,10H*****,"WARNUNG: NTFEA=0 IN ALL")
END

```

```

FUNCTION GEXZES(IPHASE,INV,WERT1,WERT2,DGFX,XY,PT)
COMMON/PLK1/ A11,R1,AL1,A22,B2,AL2,AS1,AS2,AS12,VG,VL,FRP,TPR,XF
AYRP,YBRP,XBRP,P,T,TETA,ZETA,POI,VAP,KONVV
COMMON/PLK8/ NPL0,I0PT,NPT,KONVP,NTETA,NR0ST,NMISCH,IND,IND2,
AINDMAX,INDMIN,INDA,NTRU,NPRU

```

```

      BERECHNUNG DER FUG.- UND AKT.KOEF. FUER GAS- UND FLUES.PHASE?

```

```

      BEDEUTUNG DER PARAMETER

```

```

      IPHASE  STEUERPARAMETER =1 AKT.KOEF?      =2 FUG.KOEF.
              = 1  BERECHNUNG FUER FLUESSIGPHASE OHNE AUSDRUCK
              = 2  BERECHNUNG FUER      GASPHASE OHNE AUSDRUCK
              = 3  BERECHNUNG FUER FLUESSIGPHASE MIT AUSDRUCK
              = 4  BERECHNUNG FUER      GASPHASE MIT AUSDRUCK
      XX      MOLENBRUCH FUER FLUESSIGKEIT ODER GAS
      YY      MOLENBRUCH FUER GAS ODER FLUESSIGKEIT

```

```

      IPHASE  XX  YY  WERT1      WERT2      WLOG1      WLOG2      PHASE
      1      X1  Y1  GAM1      GAM2      LN(GAM1)  LN(GAM2)  FLUESS
      1      Y1  X1  GAM1      GAM2      LN(GAM1)  LN(GAM2)  GAS
      2      X1  Y1  FUG1      FUG2      LN(FUG1)  LN(FUG2)  GAS
      2      Y1  X1  FUG1      FUG2      LN(FUG1)  LN(FUG2)  FLUES
      WLOG1?  = LN WLOG(1) - LN WLOG(2)
      GEXZES  FREIE EXZESSENTHALPIE

```

```

      DIMENSION WERT(2),WLOG(2)
      DIMENSION A(3),B(2),AT1(2),AL1(2),V(2)

```

```

      IF(NPT.EQ.2) GOTO 13
      STOP=P
      P=PT
      GOTO14
13  STOP=T
      T=PT
14  Z1=XY
      Z2=1.-Z1
      AS1=A11*T**AL1
      AS2=A22*T**AL2
      AS12=(1.-TETA)*SQRT(AS1*AS2)
      A(1)=AS1
      A(2)=AS12
      A(3)=AS2
      B(1)=R1
      B(2)=B2
      AT1(1)=A11
      AT1(2)=A22
      AL1(1)=AL1
      AL1(2)=AL2
      I=IPHASE
      IF(I.GE.3) I=I/2
      R=0.0947843
      RT=R*T
      DO 1 L=1,2
      NV=INV
1  V(L)=VVL(A(AT1(L),B(L),P,T,AL1(L),NV)

```

```

      IF(I=1) 11,2,3
2  DFF=-P/PT
      GOTO 4

```

```

3 DF=-ALOG(P/RT)
C
4 AA=Z1**2*AS1+2.*71*72*AS12+Z2**2*AS2
  BB=Z1*B1+Z2*B2
  NV=INV
  VLQ=VVAS(AA,BB,P,T,NV)
  DB=-ALOG(VLQ-BB)
  DC=1./(VLQ-BB)
  D=ALOG((VLQ+BB)/VLQ)
  DQ=-2.*D/RT/BB
  DE=AA/RT/BB/BB*(D-BB/(VLQ+BB))
C
  DO 8 L=1,2
  IF(I-1)11,5,6
C
5 DA=ALOG(V(L)-B(L))
  L1=2*L-1
  DG=A(L1)/RT/B(L)*ALOG((V(L)+B(L))/V(L))+1.
  DF=DEF*V(L)
  GOTO 7
C
6 DA=0.
  DG=0.
C
7 L1=L+1
  SUM=Z1*A(L)+Z2*A(L1)
  WLOG(L)=DA+DB+DC*B(L)+DD*SUM+DE*B(L)+DF+DG
  WERT(L)=EXP(WLOG(L))
8 CONTINUE
C
  WERT1=WERT(1)
  WERT2=WERT(2)
  WLOG12=WLOG(1)-WLOG(2)
C
  GIDFAL=RT*(Z1*ALOG(Z1)+Z2*ALOG(Z2))
  GEXZES= RT*(Z1*WLOG(1) + Z2*WLOG(2))
  DGEX=GIDFAL - GEXZES
  IF(NPT.EQ.1) P=STORE
  IF(NPT.EQ.2) T=STORE
C
  IF(IPHASE-3) 11,9,10
C
9 WRITE(61,100)
  WRITE(61,110) WERT1,WERT2,WLOG12,DGEX,Z1,GEXZES,VLQ,V,I
  RETURN
10 WRITE(61,120)
  WRITE(61,110) WERT1,WERT2,WLOG12,DGEX,Z1,GEXZES,VLQ,V,I
11 RETURN
C
100 FORMAT(11X,"GAMMA1",10X,"GAMMA2",4X,"LN(GAM1/GAM2)",7X,"DGEXZES"
  15X,"X", 8X,"GEXZES",8X,"VLQ",8X,"VL1",8X,"VL2",4X,"IPHASE")
110 FORMAT(1X,4(1X,F15.6),1X,F5.4,1X,F15.6,3(1X,F10.5),4X,I2)
120 FORMAT(11X,"FUGA71",10X,"FUGA72",4X,"LN(FUG1/FUG2)",6X,"DGEXZES"
  15X,"Y", 8X,"GEXZES",8X,"VG0",8X,"VG1",8X,"VG2",4X,"IPHASE")
C
  END
  END

```

```

SUBROUTINE KFAK
=====
C
C
C   BERECHNET DIE JEWEILIGEN K-FAKTOREN, GESTEUERT DURCH DEN
C   PARAMETER NSTEU
C   BENOETIGTE UP S   VOLUM,GAMI,PHIGAS,NUFIO
C   DIMENSIONEN VON R (MOL*AT*K/L), RI (KCAL/MOL/K), RB (MOL*BAR*K/
C   DRUCK UND TEMPERATUR   WERDEN HIER MIT P, T   EINGESETZT
C
C *****
2   CONTINUE
    BERECHNUNG DER K-FAKTOREN MIT REDLICH-KWONG-GLG. MOD.
C -----
C   BERECHNUNG VON K-FAKTOREN FUER NKO-KOMPONENTEN MIT RK-GLG.
C   ALLG. FLACHENBERDUNG MIT ALLG. MISCH.REGEL FUER AX,RX (TET,ZE
C   AX*SUI SUJ(XI*XJ*AS(I,J)) MIT AS(I,J)=(1.-TETA)*SQRT(ASI*ASJ)
C   UND AS(2,2)=A(I)*T**AL(I)
C   DA/OXI=2.*SUJ(XJ*AS(I,J))
C   BX=SQRT(SUI SUJ(XI*XJ*RI*BJ)) MIT RI*BJ=(1.-ZETA)*BI*BJ FUER I.
C   DB/OXI=SUJ(XJ*RI*BJ)/RX MIT RI*BJ=(1.-ZETA)*BI*BJ FUER I.
C   BENOETIGTE DATEN RK-PARAM. A,B,AL,P,T,TETA,ZETA; UP: VOLUM
C   ALLF D R U C K F IN B A R EINSETZTEN
C -----
    PSI=5.E-05
    NKO=NCO

    DO 210 I=1,NKO

        AS(I,I)=A(I,I)*(T/TREF)*AL(I)
210    BI(I,I)=R(I)
        DO 230 II=1,NKO
            DO 220 JJ=1,NKO
                IF(II.EQ.JJ) TH(II,JJ)=0.0
                IF(II.EQ.JJ) ZETA(II,JJ)=0.0
                IF(II.GT.JJ) TH(II,JJ)=TH(JJ,II)
                IF(II.GT.JJ) ZETA(II,JJ)=ZETA(JJ,II)
                AS(II,JJ)=(1.-TH(II,JJ))*SQRT(AS(II,II)*AS(JJ,JJ))
220            BI(II,JJ)=(1.0-ZETA(II,JJ))*BI(II,II)*BI(JJ,JJ)
230        CONTINUE
            AX=0.0
            AY=0.0
            BX=0.0
            BY=0.0
            DO 250 M=1,NKO
                DO 240 N=1,NKO
                    BX=BX+XI(M)*XI(N)*BI(M,N)
                    BY=BY+YI(M)*YI(N)*BI(M,N)
                    AX=AX+XI(M)*XI(N)*AS(M,N)
240                AY=AY+YI(M)*YI(N)*AS(M,N)
250            CONTINUE
            BX=SQRT(BX)
            BY=SQRT(BY)

```

```

      IF(KONVV) 260,260,270
      VOLUMENBERECHNUNG HAT KONVERGIERT
C 270 CONTINUE
      VG=VOLUM(AV,BY,P,T,0,0,2,KONVV)
      IF(KONVV) 260,260,280
C 280 VOL.BERECHNUNG HAT KONVERGIERT
      CONTINUE
      VGL=VG
C ZUWEISUNG VG IMMER > =VL
      DVGL=ABS(VG-VL)
C IF(DVGL.LE.PSI) GOTO 260
      IF(DVGL.LE.PSI) GOTO 260
      VGR=VG-BY
      VGRB=VG+BY
      VL8=VL-RX
      VL8B=VL+RX
      QV=VL8/VGR
      AQV=ALOG(ABS(QV))
      QLV=ALOG(ABS(VGRB/VG))
      QLL=ALOG(ABS(VL8B/VL))
      FAKP=1./RX/T

      DO 290 I=1,NKO
      DAL(I)=0.
      DAG(I)=0.
      D3L(I)=0.
      D3G(I)=0.
      DO 291 J=1,NKO
      D3L(I)=D3L(I)+XI(J)*PI(I,J).
      D3G(I)=D3G(I)+YI(J)*PI(I,J)
      DAL(I)=DAL(I)+XI(J)*AS(I,J)
      DAG(I)=DAG(I)+YI(J)*AS(I,J)
291 D3L(I)=D3L(I)/DY
      D3G(I)=D3G(I)/DY
      DAL(I)=DAL(I)*2.
      DAG(I)=DAG(I)*2.
      FLK=AQV + D3G(I)/VGR-D3L(I)/VL8 + FAKP*(DAL(I)*QLL/RX-DAG(I)
      A*(QLV/DY+D3L(I)*AX/RX/RX*(-QLL+RX/VL8B)+D3G(I)*AY/DY/DY*
      B*(QLV-RY/VGRB))
      FK(I)=EXP(-FLK)
290 CONTINUE

      IF(NP.LT.0) GOTO 15
      WRITE(NW,1020) 'NOTEN',I,T,VG,VL
      WRITE(NW,1030) (I,XI(I),YI(I),FK(I),I=1,NKO)
15 CONTINUE
      RETURN

1010 FORMAT(1H,"VOL.BER. IN KEAK HAT NICHT KONVERGIERT, SET METHODE"
      I13)
1015 FORMAT(1H,"V.,AV,BY,P,T=",5G12.5)
2010 FORMAT(1H,"VL,AV,BX,P,T=",5G12.5)
1020 FORMAT(1H,"KEAK MIT METHODE",I2," P=",F12.5,"BAR, T=",F12.5," <
      15X,"VG,VL=",2F12.5,"L/MOL",1X,"NKO",10X,"XI",10X,"YI",10X,"FK I"
1030 FORMAT(1H,"I3,2X,3G12.5)
      END

```

A N H A N G I I I

Ableitungen zur Thermodynamik

Ableitungen zur Thermodynamik1. Maxwell'sche Flächenbedingung

aus $\mu_1 = \mu_1''$ folgt aus Integration über das Zweiphasengebiet

$$\int_p^{p^+} \bar{v}_1(x_i'') dp + RT \cdot \ln \left(\frac{f_1(x_i', p^+) \cdot k_i'}{f_1(x_i'', p^+) \cdot k_i''} \right) + \int_{p^+}^p \bar{v}_1(x_i') dp = 0 \quad (1)$$

Mit $\lim_{p^+ \rightarrow 0} f_1(x_i, p^+) = 1$ ergibt sich:

$$RT \cdot \ln \frac{x_i'}{x_i''} = \int_{p^+}^p [\bar{v}_1(x_i') - \bar{v}_1(x_i'')] dp \quad (2)$$

Das Integral $\int \bar{v}_i dp = \left[\frac{\partial \bar{v}}{\partial n_i} \right]_{p, T, v_j}$ wird umgeformt
(Ableitung eines Integrals mit variablen Grenzen)

$$\frac{d}{dn_i} \int_{p_1(v, n_j)}^{p_2(v, n_j)} \bar{v} dp = \int_{p_1}^{p_2} \frac{\partial \bar{v}}{\partial n_i} dp + \frac{dp_2}{dn_i} \bar{v}_2 - \frac{dp_1}{dn_i} \bar{v}_1 \quad (3)$$

aus $d(p \cdot V) = p dV + V dp$ bzw. $pV \Big|_1^2 = \int_1^2 p dV + \int_1^2 V dp$
wird $\int_1^2 V dp = - \int_1^2 p dV + pV \Big|_1^2$ (4)

Gl. 4 abgeleitet nach n_1 ergibt:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dn_1} \int_{p_1}^{p_2} \bar{v} dp &= \frac{d}{dn_1} \int_{p_1}^{p_2} p dV + \frac{d}{dn_1} [p \cdot V]_1^2 \\ &= \int_{p_1}^{p_2} \frac{\partial p}{\partial n_1} dV + \frac{dV_2}{dn_1} p_2 - \frac{dV_1}{dn_1} p_1 + \frac{d}{dn_1} [pV]_1^2 \end{aligned} \quad (5)$$

Gleichung 5 und Gl. 3 gleichgesetzt ergibt nach wegheben der Ableitungen der Integrationsgrenzen:

$$\int_{p_1}^{p_2} \bar{v}_1 dp = \int_{p_1}^{p_2} \frac{\partial \bar{v}}{\partial n_1} dp = - \int_{V_1}^{V_2} \bar{p}_1 dV \quad (6)$$

Damit wird die Maxwell'sche Flächenbedingung (2) zu:

$$RT \cdot \ln(k_i) = \int_{V(p^+)}^{V(p)} \bar{p}_1(x_i') - \bar{p}_1(x_i'') dV \quad (7)$$

Mit der Zustandsgleichung können die hierfür benötigten Ableitungen

$$\frac{\partial \bar{p}}{\partial n_i} = \frac{\partial}{\partial n_i} \left(\frac{\sum n_j RT}{V - \sum n_i b_i} - \frac{\sum \sum n_i n_j a_{ij}}{V(\sum n_i + \sum n_i b_i)} \right) \quad (8)$$

berechnet werden. Hier der Einfachheit halber mit Mischungsregel und $\xi_{ij} = 0$.

$$\int_{V_1}^{V_2} p \, dV = \left[\sum_i n_i RT \cdot \ln(V - \sum_i n_i b_i) - \frac{\sum_i \sum_j n_i n_j a_{ij}^+}{\sum_i n_i b_i} \cdot \ln\left(\frac{V}{V + \sum_i n_i b_i}\right) \right]_{V_1}^{V_2}$$

$$\frac{\partial}{\partial u_i} \int_{V_1}^{V_2} p \, dV = \left[RT \cdot \ln(V - \sum_i n_i b_i) - \frac{\partial \bar{b}}{\partial u_i} \cdot \frac{RT \sum_i n_i}{V - \sum_i n_i b_i} - \right.$$

$$- \frac{\frac{\partial a^+}{\partial u_i} \cdot \sum_i n_i b_i - \sum_i \sum_j n_i n_j a_{ij}^+ \cdot \frac{\partial \bar{b}}{\partial u_i}}{(\sum_i n_i b_i)^2} \cdot \ln\left(\frac{V}{V + \sum_i n_i b_i}\right) +$$

$$\left. + \frac{\sum_i \sum_j n_i n_j a_{ij}^+}{\sum_i n_i b_i} \left(\frac{\partial \bar{b}}{\partial u_i} \right) \right]_{V_1}^{V_2}$$

umgeformt auf Molanteile und zwischen den Grenzen $V_2=V''$; $V_1=V'$ folgt Gl.9 als Zielfunktion zur Berechnung von Phasengleichgewichten mit k Komponenten und der Form:

$$\mu_i' - \mu_i'' = f(x_i', x_i'', P, T, a_i, b_i, \alpha_i, \theta_{ij}) = 0$$

$$\mu_i' - \mu_i'' = RT \left[\ln\left(\frac{V'-b'}{V''-b''} \cdot \frac{x_i'}{x_i''}\right) - \frac{\partial b'}{\partial n_i'} \cdot \frac{1}{V'-b'} + \frac{\partial b''}{\partial n_i''} \cdot \frac{1}{V''-b''} \right] +$$

$$+ \left[\frac{1}{b'} \left(\frac{1}{n'} \frac{\partial a^+}{\partial n_i'} - \frac{\partial b'}{\partial n_i'} \cdot \frac{a^+}{b'} \right) \cdot \ln\left(1 + \frac{b'}{V'}\right) - \right.$$

$$- \frac{1}{b''} \left(\frac{1}{n''} \frac{\partial a^+}{\partial n_i''} - \frac{\partial b''}{\partial n_i''} \cdot \frac{a^+}{b''} \right) \cdot \ln\left(1 + \frac{b''}{V''}\right) +$$

$$\left. + \frac{\partial b'}{\partial n_i'} \cdot \frac{a^+}{b'(V'+b')} - \frac{\partial b''}{\partial n_i''} \cdot \frac{a^+}{b''(V''+b'')} \right] \stackrel{!}{=} 0 \quad (9)$$

mit den Ausdrücken:

$$a^+ = \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^k x_i' x_j' a_{ij}^+ \quad a^+ = \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^k x_i'' x_j'' a_{ij}^+ \quad (9a)$$

$$a_{ii}^+ = a_i T^{\alpha_i} \quad \theta_{ii} = 0 \quad a_{ij}^+ = (1 - \theta_{ij}) \sqrt{a_{ii}^+ a_{jj}^+} \quad (9b)$$

$$\frac{1}{n_i} \frac{\partial a^+}{\partial n_i} = 2 \sum_{j=1}^k x_j' a_{ij}^+ \quad \frac{1}{n_i} \frac{\partial a^+}{\partial n_i} = 2 \sum_{j=1}^k x_j'' a_{ij}^+ \quad (9c)$$

$$b' = \left(\sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^k x_i' x_j' b_i b_j \right)^{0,5} \quad b'' = \left(\sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^k x_i'' x_j'' b_i b_j \right)^{0,5} \quad (9d)$$

für $i \neq j$ wird $b_i b_j = (1 - \zeta_{ij}) b_i b_j$ gesetzt; $\zeta_{ii} = 0 \quad (9e)$

$$\frac{\partial b'}{\partial n_i} = \frac{1}{b'} \sum_{j=1}^k x_j' b_i b_j \quad \frac{\partial b''}{\partial n_i} = \frac{1}{b''} \sum_{j=1}^k x_j'' b_i b_j \quad (9f)$$

$$V' = V'(a^+, b', P, T) \quad V'' = V''(a^+, b'', P, T) \quad (9g)$$

Als koexistierende Volumina sind anzusetzen:

bei Dampf-Flüssig-Gleichgewichten die Gas- und Flüssigvolumina, bei Flüssig-Flüssig-Gleichgewichten die Flüssigvolumina der beiden Phasen, bei Gas-Gas-Gleichgewichten die überkritischen Volumina der beiden Phasen und bei Fest-Flüssig- bzw. Fest-Gas-Gleichgewichten (da diese Zustandsgleichung keinen weiteren Phasenübergang beschreiben kann) unterkühlte Flüssigvolumina des Feststoffes, entsprechend den Molanteilen.

Nach dem Verteilungskoeffizienten ($\frac{x_1''}{x_1'} = k$ -Faktor) aufgelöst folgt für Glg.9

$$\ln\left(\frac{1}{k_1}\right) = \ln\frac{x_1'}{x_1''} = \ln\left(\frac{V''-b'}{V'-b''}\right) - \frac{\partial b}{\partial n_1} \cdot \left(\frac{1}{V'-b'}\right) + \frac{\partial b'}{\partial n_1} \cdot \left(\frac{1}{V''-b''}\right) + \frac{1}{RT} \left[\left(\frac{1}{n_1} \frac{\partial a}{\partial a_1} - \frac{a' \partial b'}{\partial a_1} \right) \ln\left(\frac{V'+b'}{V''+b''}\right) - \left(\frac{1}{n_1} \frac{\partial a''}{\partial a_1} - \frac{a'' \partial b''}{\partial a_1}\right) \ln\left(\frac{V''+b''}{V'+b'}\right) \right] \quad (10)$$

Für den reinen Stoff wird $\lim_{P \rightarrow P^s} x_1 = 1$ und der Grenzwert der Gl.10 zu $f(a^+, b, P, T, V'', V') = 0$, bekannt als Maxwellsche Flächenbedingung im Unterprogramm MAXWELL:

$$\ln\left(\frac{V''-b}{V'-b}\right) - b\left(\frac{1}{V''-b} - \frac{1}{V'-b}\right) + \frac{a^+}{b \cdot RT} \left[\ln\left(\frac{V''+b}{V'+b} \cdot \frac{V'}{V''+b}\right) + b\left(\frac{1}{V''+b} - \frac{1}{V'+b}\right) \right] \quad (11)$$

Für die Substitutionsmethode $x=g(x)$ folgt dann jeweils aufgelöst:

$$a = \left(b \left(\frac{1}{V''-b} - \frac{1}{V'-b} \right) - \ln\left(\frac{V''-b}{V'-b}\right) \cdot b \cdot RT^{1-\alpha} \right) / \left(\ln\left(\frac{V''+b}{V'+b} \cdot \frac{V'}{V''+b}\right) + b\left(\frac{1}{V''+b} - \frac{1}{V'+b}\right) \right) \quad (12)$$

$$P = \frac{RT}{V'' V'} \left[\ln\left(\frac{V''-b}{V'-b}\right) - \frac{a^+}{b RT} \ln\left(\frac{V''+b}{V'+b} \cdot \frac{V'}{V''+b}\right) \right] \quad (13)$$

$$T = \left(\frac{a^+}{b} \ln\left(\frac{V''+b}{V'+b} \cdot \frac{V'}{V''+b}\right) - P(V''-V') \right) / R / \ln\left(\frac{V''-b}{V'-b}\right) \quad (14)$$

2. Verdampfungsenthalpie

Definition: $\Delta \bar{H}_V = \int_{V'}^{\bar{V}''} \left[T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - P \right] d\bar{V} + d(P \cdot V)$ (15)

$\Delta \bar{H}_V = \left[-\frac{1}{b} \ln \left(\frac{V+b}{V} \right) \right]_{V'}^{\bar{V}''} + P(V''-V')$ (16)

mit $T \frac{\partial a_i^+}{\partial T} = \sum_j x_i x_j \left(\frac{\alpha_i + \alpha_j}{2} \right) a_{ij}^+$

worin $a_{ij}^+ = ((1-\theta_{ij}) - \frac{\partial \theta_{ij}}{\partial T} \frac{2}{\alpha_i + \alpha_j}) \sqrt{a_{ii}^+ a_{jj}^+}$ wenn $i \neq j$ und $\theta = \theta(T)$

Wird in Gleichung 16 für die Phase ' das dem Gemisch entsprechende Flüssigkeitsvolumen $V' = V'(P, T = T_s, x_i)$ eingesetzt und für die Phase'' das Dampfvolumen $V'' = V''(P, T = T_s, y_i)$, so ergibt sich daraus die differentielle Verdampfungsenthalpie (Konode im H-x-Diagramm).

Die integrale Verdampfungsenthalpie des Gemisches wird erhalten, wenn $V'' = V''(P, T = T_s, x_i)$ als Dampfvolumen eingesetzt wird (Senkrechte im H-x-Diagramm)

Für den reinen Stoff wird nach Grenzübergang $\lim x_i \rightarrow 1$

$\Delta H_V = H'' - H' = \frac{1-\alpha}{b} \cdot a^+ \cdot \ln \left(\frac{V''}{V'+b} - \frac{V'+b}{V'} \right) + P(V''-V')$ (17)

mit $V'' = V''(P, T)$ und $V' = V'(P, T)$

3. freie Exzeßenthalpie

$\Delta \bar{G}^E(x_i) = x_i RT \ln \gamma_i(x_i) + (1-x_i) RT \ln \gamma_2(x_i)$ (18)

$\Delta \bar{G}^E(x_i) = x_i \int_0^P [\bar{V}_1(x_i) - V_1^0] dp + (1-x_i) \int_0^P [\bar{V}_2(x_2) - V_2^0] dp$ (19)

Die Änderung der freien Gibbschen Enthalpie beim Mischen ist

$\Delta G = RT \left[\sum_{i=1}^n x_i \ln x_i + \sum_i x_i \ln \gamma_i \right]$ (20)

mit dem Stand ardzustand der reinen Flüssigkeit bei Systemtemperatur und - druck $\gamma_i(x_i=1, P, T) = 1$ und den Beziehungen:

$\Delta G = G_{ideal} + G^E$ $G^E = RT \sum x_i \ln \gamma_i$ bzw.

$RT \ln \gamma_i = \left(\frac{\partial G^E}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j \neq n_i}$

4. Aktivitätskoeffizienten

Definition: $RT \ln \gamma_i = \int_0^p (\bar{V}_i - V_i^0) dp$ (21)

Mit der hier vorgestellten Zustandsgleichung wird dann:

$$\ln \gamma_i = \ln \frac{\bar{V}_i - b}{V - b} + \frac{b_i}{V - b} - \frac{\frac{\partial \bar{a}_i}{\partial a_i} \bar{b} - \bar{a}_i b_i}{RT \cdot b^2} \cdot \ln \left(\frac{\bar{V} + \bar{b}}{V} \right) - \\ - \frac{\bar{a}^+}{bRT} \cdot \frac{b_i}{V + b} + \frac{a_{ii}}{RT b_i} \cdot \ln \left(\frac{V_i + b_i}{V_i} \right) - \frac{PV_i}{RT} + 1 \quad (22)$$

5. Fugazitätskoeffizienten

Die Phasengleichgewichtsbedingung $\mu_i' = \mu_i''$ kann auch umgeformt werden in $f_i' = f_i''$ wobei sich f_i' und f_i'' durch entsprechendes Einsetzen in Gl.24 ergibt.

Definition: $\ln f_i = \frac{1}{RT} \int_V^\infty \left(\left(\frac{\partial p}{\partial n_i} \right) - \frac{RT}{V} \right) dV - \ln \frac{pV}{RT}$ (23)

mit der Zustandsgleichung eingesetzt wird:

$$\ln f_i = \ln \left(\frac{\bar{V}}{V - b} \right) + \frac{\frac{\partial \bar{b}}{\partial a_i}}{V - b} - \frac{\frac{\partial \bar{a}^+}{\partial a_i}}{RT \cdot b} \cdot \ln \left(\frac{\bar{V} + \bar{b}}{V} \right) + \\ + \frac{\bar{a}^+ \frac{\partial b}{\partial a_i}}{RT b^2} - \left[\ln \frac{\bar{V} + \bar{b}}{V} - \frac{\bar{b}}{V + b} \right] - \ln \left(\frac{pV}{RT} \right) \quad (24)$$

A n h a n g I V

Daten,
Tabellen,
Diagramme,
berechnete Ergebnisse .

Liste der Stoffe, die in den Korrelationen verwendet wurden

RK-PARAM. ALKANE, ISOALKANE

EIKOSAN C20H42
 DOTRIACONTANE
 OELSAEURE A,AL,TS KORR
 STEARINTRIGLYCERID
 2,2-DIMETHYLPENTAN C7H16
 2,3-DIMETHYLPENTAN C7H16
 2,4-DIMETHYLPENTAN C7H16
 3,3-DIMETHYLPENTAN C7H16
 3-ÄTHYLPENTAN C7H16
 2-METHYLHEXAN C7H16
 3-METHYLHEXAN C7H16
 2,2,3-TRIMETHYLBUTAN C7H16
 2-METHYLHEPTAN C8H18
 3-METHYLHEPTAN C8H18
 2,2,3,3-TETRAMETHYLBUTAN C8H
 2,2,4-TRIMETHYLPENTAN C8H18
 2,3,4-TRIMETHYLPENTAN C8H18
 3,3-DIÄTHYLPENTAN C9H20
 2,2,3,3-TETRAMETHYLPENTAN
 2,2,3,4-TETRAMETHYLPENTAN
 2,2,4,4-TETRAMETHYLPENTAN
 2,3,3,4-TETRAMETHYLPENTAN
 2,2,5-TRIMETHYLHEXAN C9H20
 2,2,4-TRIMETHYLHEXAN C9H20
 PENTAN C5H12
 HEXAN C6H14
 HEPTAN C7H16
 OKTAN C8H18
 NONAN C9H20
 DEKAN C10H22
 UNDEKAN C11H24
 DODEKAN C12H26
 TRIDEKAN C13H28
 TETRADEKAN C14H30
 PENTADEKAN C15H32
 HEXADEKAN C16H34
 HEPTADEKAN C17H36
 OKTADEKAN C18H38
 NONADEKAN C19H40
 EIKOSAN C20H42
 HEXACOSANE
 HEPTACOSANE
 OCTACOSANE
 TRIACONTANE
 DOTRIACONTANE
 2-METHYLBUTAN C5H12
 2-2-DIMETHYLBUTAN C
 2,3-DIMETHYLBUTAN C
 2-METHYLPENTAN C6H1
 3-METHYLPENTAN C6H1

RK-PARAM. SONSTIGE

PHOSGEN COCL2
 SULFURYLOXID COS
 SCHWEFELKOHLENSTOFF
 ÄTHYLEN-OXID C2H4O
 ORTHOSILICIC ACID, TETRAKIS-
 TRI-O-CRESYLPHOSPHAT
 PARATHION
 DIPHENYLARSINE

RK-PARAM. ALKENE, ALKINE

1,5-HEXADIEN C6H10
 TRIISOBUTYLEN C12H24
 1-TETRADEZEN C14H28
 1-PENTADEZEN C15H30
 1-HEXADEZEN C16H32
 1-PENTEN C5H10
 1-HEXEN C6H12
 1-HEPTEN C7H14
 1-OCTEN C8H16
 1-NONEN C9H18
 1-DEZEN C10H20
 1-UNDEZEN C11H22
 1-DODEZEN C12H24
 1-TRIDEZEN C13H26
 3-HEXIN C6H10
 PROPIN C3H4
 1-BUTIN C4H6
 1-PENTIN C5H8

RK-PARAM. PHENOLE

P-TERT.-BUTYLPHENOL C10H14O
 2-PHENYLPHENOL C12H10O
 PHENOL C6H6O
 O-KRESOL C7H8O
 M-KRESOL C7H8O
 P-KRESOL C7H8O
 O-ÄTHYLPHENOL C8H10O
 M-ÄTHYLPHENOL C8H10O
 2,4-XYLENOL C8H10O
 2,5-XYLENOL C8H10O
 3,4-XYLENOL C8H10O
 3,5-XYLENOL C8H10O
 O-PROPYLPHENOL C9H12O
 P-PROPYLPHENOL C9H12O
 O-ISOPROPYLPHENOL C9H12O
 P-ISOPROPYLPHENOL C9H12O
 ALPHA-NAPHTHOL C10H8O
 BETA-NAPHTHOL C10H8O
 O-TERT.-BUTYLPHENOL C10H14O

RK-PARAM. CARBONSAEUREN

ISOBUTTERSAEURE C4H8O2
 CAPRONSAEURE C6H12O2
 CAPRYLSAEURE C8H16O2
 PALMITINSAEURE
 LINOLENSAEURE
 LINOLSAEURE
 PROPIONSAEURE C3H6O
 BUTTERSAEURE C4H8O2
 VALERIANSAEURE C5H1
 OELSAEURE A,AL,TS KORR.
 OELSAEURE
 STEARINSAEURE

RK-PARAM. RINGVERBINDUNGEN

TOLANE
 METHYLCYCLOPENTAN C6H12
 CYCLOHEPTAN C7H14
 1,1-DIMETHYLCYCLOPENTAN C7H14
 AETHYLCYCLOPENTAN C7H14
 CYCLOOCTAN C8H16
 1,1-DIMETHYLCYCLOHEXAN C8H16
 1-METHYL-1-AETHYLCYCLOPENTAN
 ISOPROPYLCYCLOPENTAN C9H16
 PROPYLCYCLOHEXAN C9H18
 ISOPROPYLCYCLOHEXAN C9H18
 TETRALIN C10H12
 DIPENTEN C10H16
 CIS-DEKALIN C10H18
 TRANS-DEKALIN C10H18
 ISOBUTYLCYCLOHEXAN C10H20
 SEC-BUTYLCYCLOHEXAN C10H20
 TERT-BUTYLCYCLOHEXAN C10H20
 DECYLCYCLOHEXAN C16H32
 CYCLOPENTEN C3H4 TS
 CYCLOPROPAN C3H6
 CYCLOBUTAN C4H8
 CYCLOPENTAN C5H10
 CYCLOHEXAN C6H12
 METHYLCYCLOHEXAN C7
 AETHYLCYCLOHEXAN C8
 PROPYLCYCLOPENTAN C
 M-METHYLSTYROL C9H10
 P-METHYLSTYROL C9H10
 1-METHYL-2-AETHYLBENZOL C9H11
 1-METHYL-3-AETHYLBENZOL C9H11
 1-METHYL-4-AETHYLBENZOL C9H11
 1,2,4-TRIMETHYLBENZOL C9H12
 1,3,5-TRI-METHYLBENZOL C9H12
 ISOBUTYLBENZOL C10H14
 SEC-BUTYLBENZOL C10H14
 TERT-BUTYLBENZOL C10H14
 1,2-DIAETHYLBENZOL C10H14
 1,3-DIAETHYLBENZOL C10H14
 1,4-DIAETHYLBENZOL C10H14
 1-METHYLNAPHTHALIN C11H10
 2-METHYLNAPHTHALIN C11H10
 P-DIISOPROPYLBENZOL C12H18
 FLUOPEN C13H10
 ANTHRAZEN C14H10
 PHENANTHREN C14H10
 FLUORANTHREN C16H10
 PYREN C16H10
 DECYLBENZOL C16H26
 CYCLOOCTATETRAEN C8H8
 BENZOL C6H6
 TOLUOL C7H8
 STYROL C8H8
 AETHYLBENZOL C8H10
 O-XYLOL C8H10
 M-XYLOL C8H10
 P-XYLOL C8H10
 PROPYLBENZOL C9H12
 ISOPROPYLBENZOL C9H12
 1,2,3-TRIMETHYLBENZOL
 NAPHTALIN C10H8
 BUTYLBENZOL C10H14
 DIPHENYL C12H10

DIPHENYLMETHAN C13H
 CHOLESTERIN
 A- BENZYLNAHTHALENE
 TETRADECYLBENZOL
 OCTHRACENF

RK-PARAM. STICKSTOFFVERBINDE.

1,2-AETHYLENDIAMIN C2H8N2
 2-PROPYLAMIN C3H9N
 PYRROLIDIN C4H9N
 2-METHYL-2-PROPYLAMIN C4H11N
 DIAETHANOLAMIN C4H11NO2
 2-METHYLPYPERIDIN C6H13N
 CYCLOHEXYLAMIN C6H13N
 TRIAETHANOLAMIN C6H15NO3
 O-TOLUIDIN C7H9N
 M-TOLUIDIN C7H9N
 P-AETHYLAMINO BENZOL C8H11N
 N-AETHYLANILLIN C8H11N
 PYRROL C4H5N
 1-METHYLPYRROL C5H7N
 2-METHYLPYRIDIN C6H7N
 3-METHYLPYRIDIN C6H7N
 4-METHYLPYRIDIN C6H7N
 CHINOLIN C9H7N
 ISOCHINOLIN C9H7N
 CARBAZOL C12H9N
 1-NITROPROPAN C3H7NO2
 2,4-DINITROTOLUOL C7H6N2O4
 CAPPONITRIL C6H11N
 NITROBENZOL C6H5NO2
 BENZONITRIL C7H5N
 O-NITROTOLUOL C7H7N
 P-NITROTOLUOL C7H7NO
 PROPIONNITRIL C3H5N
 1-PROPYLAMIN C3H9N
 TRIMETHYLAMIN C3H9N
 DIAETHYLAMIN C4H11N
 PYRIDIN C5H5N
 PIPERIDIN C5H11N
 ANILIN C6H7N
 TRIAETHYLAMIN C6H15
 N-METHYLANILIN C7H9
 N,N-DIMETHYLANILIN
 N,N-DIAETHYLANILIN
 METHYLAMIN CH5N
 DIMETHYLAMIN C2H7N
 N,N-DIMETHYLFORMAMID
 HEXADECANOIC ACID NITRILE
 OCTADECANOIC ACID NITRILE
 N-BENZYL-P-TOLUIDINE
 CAFFEINE

ALDEHYDE, AETHER, KETONE, ESTER

METHYLAETHYLAETHER C3H8O
 AETHYLENGLYKOLMONOMETHYLAETH
 AETHYLENGLYKOLMONOAETHYLAETH
 METHYLBUTYLAETHER C5H12O
 DIPROPYLAETHER C6H14O
 AETHYLBUTYLAETHER C6H14O
 METHYLPHENYLAETHER C7H8O
 AETHYLPHENYLAETHER C8H10O
 N-DIBUTYLAETHER C8H18O
 PROPYLPHENYLAETHER C9H12O
 ISOPROPYLPHENYLAETHER C9H12O
 BUTYLPHENYLAETHER C10H14O
 DIAMYLAETHER C10H22O
 DIISOAMYLAETHER C10H22O
 DIPHENYLAETHER C12H10O
 DIMETHYLAETHER C2H6
 DIAETHYLAETHER C4H10
 METHYLPROPYLAETHER
 AETHYLPROPYLAETHER
 METHYLAL
 PETROLAETHER SIEDEBER. 40 -
 PROPYLENOXID C3H6O
 1,4-DIOXAN C4H8O2
 TETRAHYDROFURAN C4H8
 FURAN C4H4O
 BUTYRALDEHYD C4H8O
 ISOBUTYRALDEHYD C4H8O
 ACETALDEHYD C2H4O
 DIPHENYLACETALDEHYD
 3-PENTANON C5H10O
 MESITYLOXID C6H10O
 AETHYLPROPYLKETON C6H12O
 PROPIOPHENON C9H10O
 CAMPHER C10H16O
 ACETON C3H6O
 CYCLOBUTANON C4H6O
 METHYLAETHYLKETON C
 DIAETHYLKETON C5H10
 METHYLPROPYLKETON C
 METHYL-ISO-PROPYLKET
 METHYLBUTYLKETON C6
 METHYLISOBUTYLKETON
 DIISOPROPYLKETON C7
 METHYL-N-AMYLKETON
 DI-N-PROPYLKETON C7
 ACETOPHENON C8H8O
 BENZALACETOPHENON
 BENZIL C6H5COCOC6H5
 CIVETONE
 MUSCONE
 VINYLACETAT C4H6O2
 N-BUTYLFORMIAT C5H10O2
 ISORUTYLFORMIAT C5H10O2
 GLYKOLDIACETAT C6H10O4
 CAPRONSAEUREMETHYLESTER C7H14
 CYCLOHEXYLACETAT C8H14O2
 METHYLCAPRYLAT C9H18O2
 FSSIGSAEUREANHYDRID C4H6O3
 PROPIONSAEUREANHYDRID C6H10O
 METHYLFORMIAT C2H4
 AETHYLENFORMIAT C3H
 METHYLACETAT C3H6O2

AETHYLACETAT C4H8O2
 METHYLPROPIONAT C4H8
 PROPYLFORMIAT C4H8O
 AETHYLPROPIONAT C5H
 PROPYLACETAT C5H10O
 ISOPROPYLACETAT C5H
 RUTYLACETAT C6H12O2
 ISO RUTYLACETAT C6H
 METHYLVALERAT C6H12
 PROPYLPROPIONAT C6H
 AETHYLBUTYRAT C6H12
 AETHYLISOBUTYRAT C6
 ISOAMYLACETAT C7H14
 N-PROPYL-N-BUTYRAT
 N-PROPYL-I-BUTYRAT
 AETHYLCAPRYLAT C10H
 METHYLBENZOAT C8H8O
 AETHYLBENZOAT C9H10
 BENZOIC ACID, 2-TOLUYLESTER
 BENZOIC ACID, BENZYLESTER C6
 MALONIC ACID, BENZYL, DIETHYL
 OCTADECANOIC ACID, 3-METHYLE
 SALICYLSAEUREMETHYLE
 STEARINMONOGLYCERID TS K.
 MONOOLEAT TS KORR
 OELSAEUREMETHYLESTER
 PALMITINSAEURETRIGLYCERID
 OELSAEURETRIGLYCERID
 STEARINTRIGLYCERID

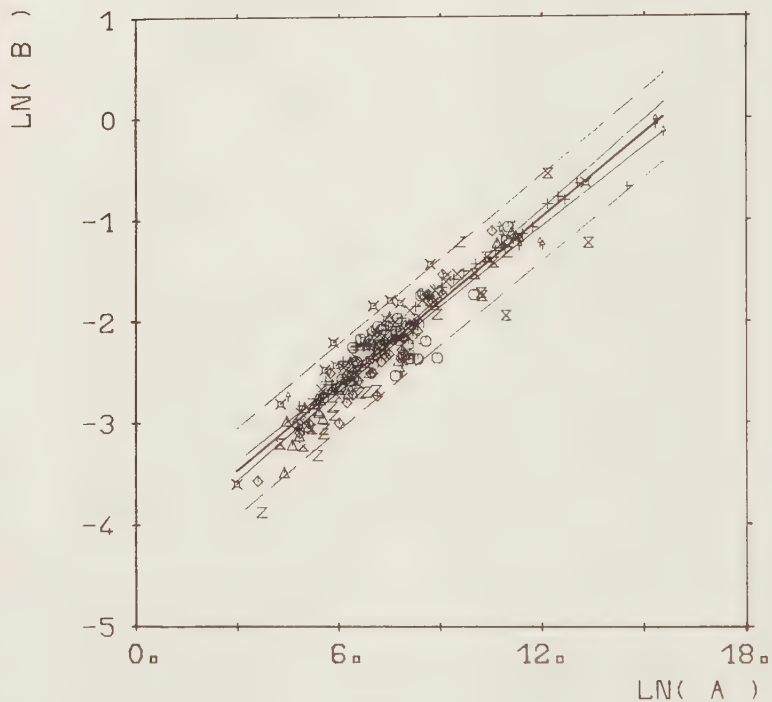
RK-PARAM. ALKOHOLE

AETHANOL C2H5OH
 1-PROPANOL C3H8O
 2-PROPANOL C3H8O
 1-BUTANOL C4H10O
 2-BUTANOL C4H10O
 1-PENTANOL C5H12O
 1-HEXANOL C6H14O
 1-HEPTANOL C7H16O
 1-OKTANOL C8H18O
 BENZYLALKOHOL C7H8O
 CYCLOHEXANOL C6H12O
 2-METHYL-1-PROPANOL C4H10O
 2-METHYL-2-PROPANOL C4H10O
 2-METHYL-1-BUTANOL C5H12O
 2-METHYL-2-BUTANOL C5H12O
 2-PENTANOL C5H12O
 2-HEXANOL C6H14O
 3-HEXANOL C6H14O
 2-METHYL-1-PENTANOL C6H14O
 2-METHYL-4-PENTANOL C6H14O
 2-AETHYL-1-HEXANOL C8H18O
 1-NONANOL C9H20O
 1-DODEKANOL C12H26O
 1-HEXADEKANOL C16H34O
 1-OKTADEKANOL C18H38O

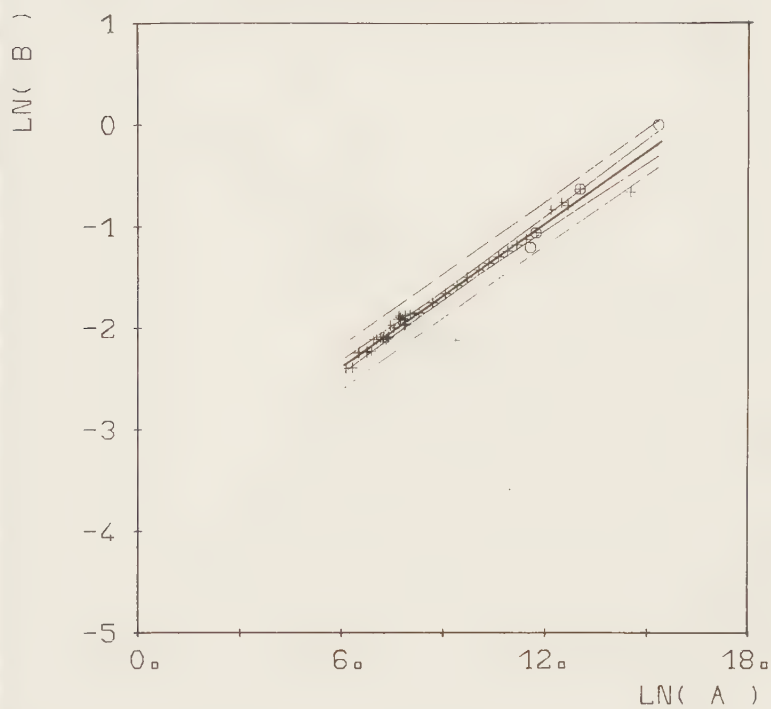
RK-PARAM. HALOGEN-KW

METHYLBROMID C3H3R
 DICHLORMETHAN CH2CL2
 TRICHLORMETHAN CHCL3
 1,1-DICHLORAETHAN
 KOHLENSTOFFTETRACHLO
 TRICHLORFLUORMETHAN
 1-iodo-octadecan
 1-CHLORO-OCTADECANE
 CETYLIODIDE
 5-CHLORO-ACENAPHTHENE
 CHLOR BENZOL C6H5CL
 FLUOR BENZOL C6H5F
 VINYLCHLORID C2H3CL
 ACETYLCHLORID C2H3CLO
 1,1-DICHLORAETHAN C2H4CL2
 1,2-DICHLORAETHAN C2H4CL2
 AETHYLBROMID C2H5BR
 AETHYLJODID C2H5J
 1,2-DICHLORPROPAN C3H6CL2
 1-CHLORPROPAN C3H7CL
 2-CHLORPROPAN C3H7CL
 1-BROMBUTAN C4H9BR
 1-CHLORBUTAN C4H9CL
 HEXAFLUOR BENZOL C6F6
 BROM BENZOL C6H5BR
 JOD BENZOL C6H5J
 1-CHLORHEXAN C6H13CL
 O-CHLORANTSCLO C7H7CLO
 4-FLUORTOLUOL C7H7F
 1-CHLORHEPTAN C7H15CL
 2-BROMAETHYLBENZOL C8H9BR
 P-AETHYLCHLOR BENZOL C8H9CL
 P-CLORPHENETOL C8H9CLO
 1-CHLOROCTAN C8H17CL
 1-CHLORNONAN C9H19CL
 1-CHLORDEKAN C10H21CL
 1-CHLORDODEKAN C12H25CL
 1-CHLORTETRADEKAN C14H29CL
 1-CHLORHEXADEKAN C16H33CL
 AETHYLCHLORID C2H5C
 1,1,2,2-TETRACHLORA
 1,1-DICHLORAETHYLEN C
 TRICHLORAETHYLEN C2H
 TETRACHLORAETHYLEN C
 METHYLCHLORID CH3CL

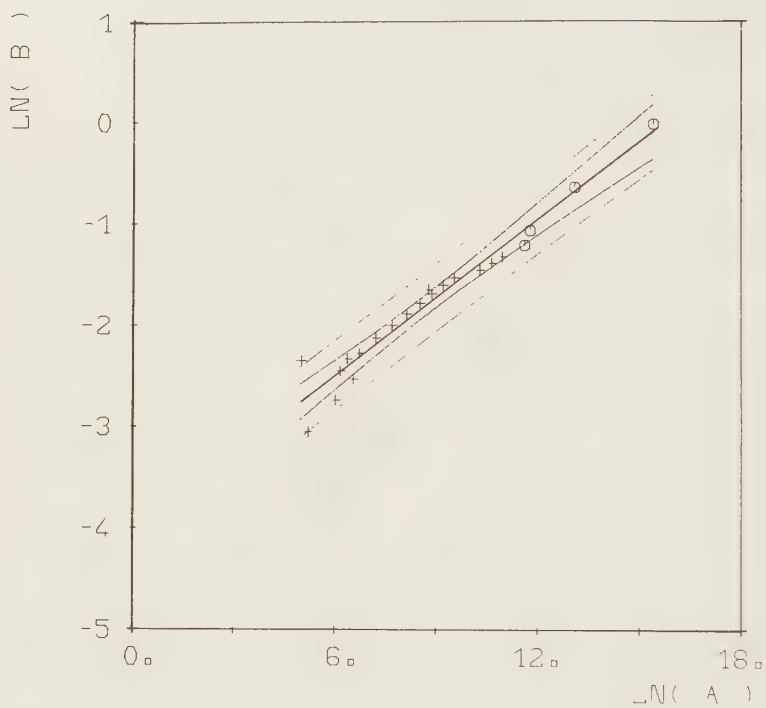
GESAMTKORRELATION DER MOD. RK-PARAMETER

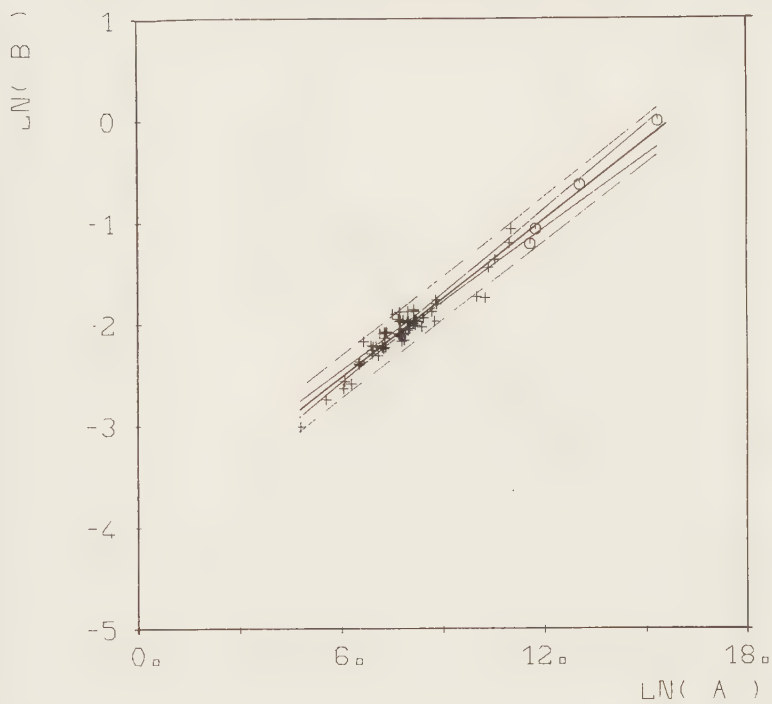


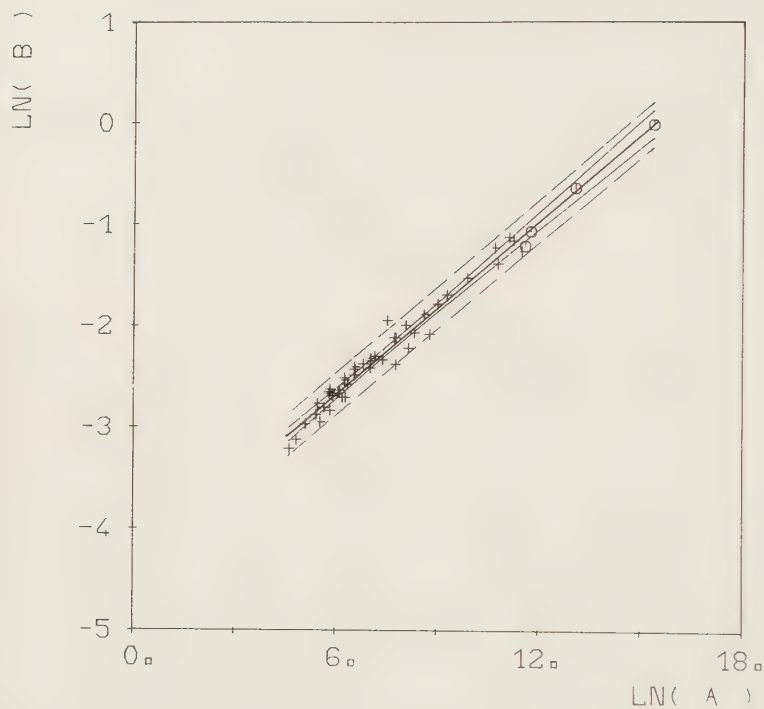
Die Korrelationsgleichungen sind in Tabelle 5 angegeben.

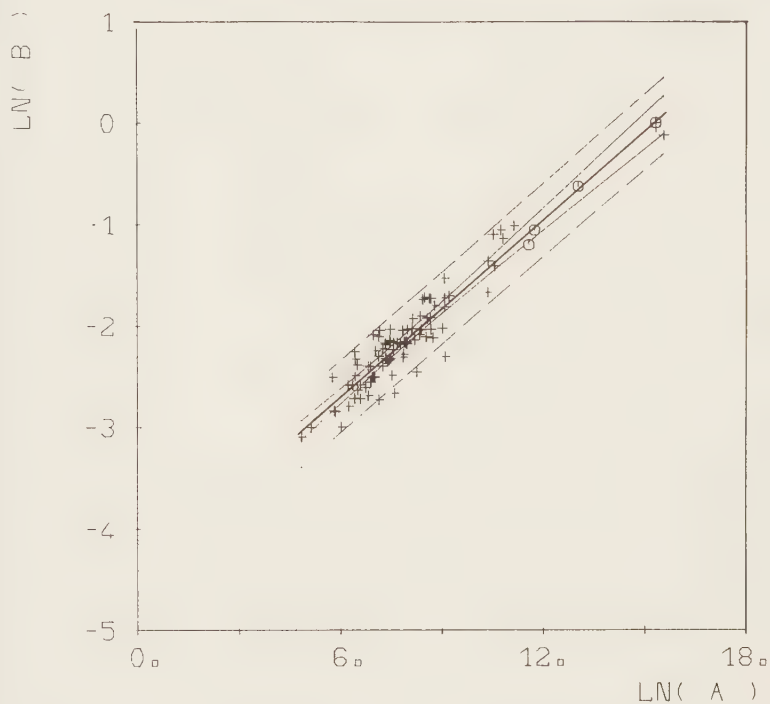
MOD. RK-PARAM. ALKANE, ISOALKANE

MOD. RK-PARAM. ALKENE, ALKINE

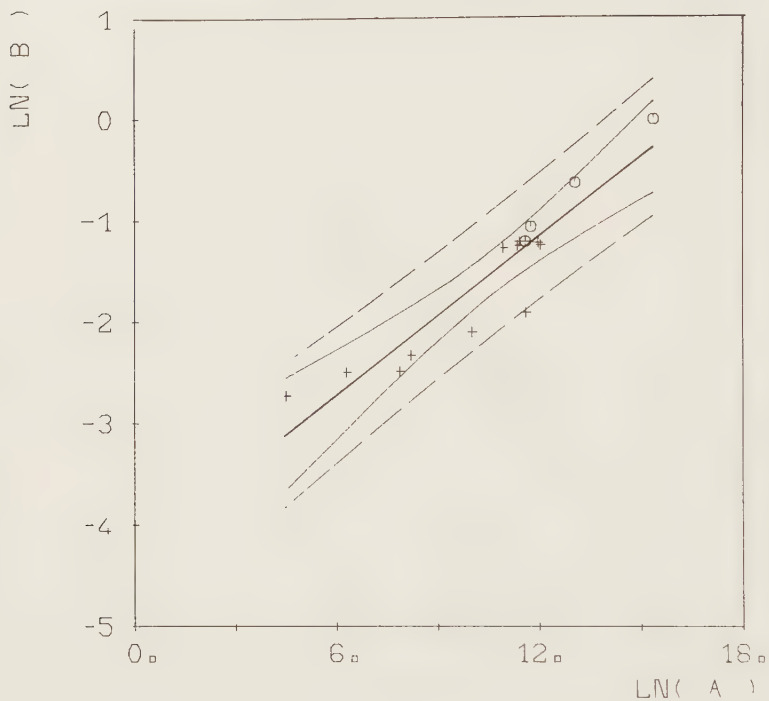


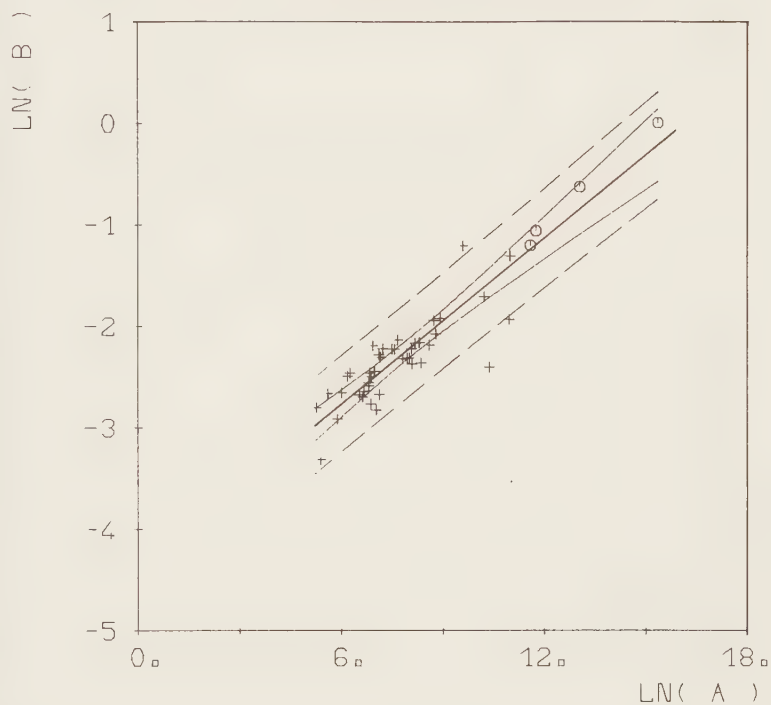
MOD. RK-PARAM. RINGVERBINDUNGEN

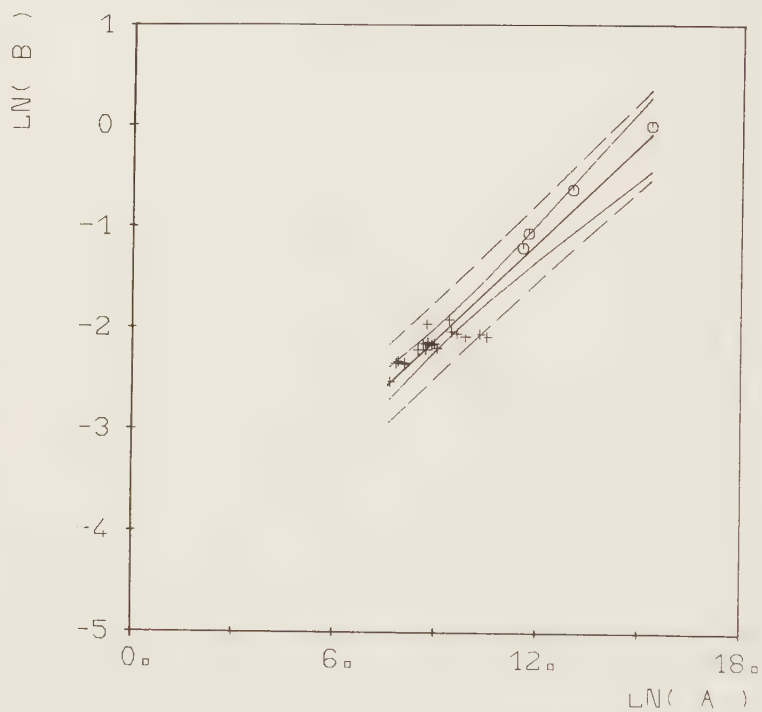
MOD. RK-PARAM. HALOGEN-KW

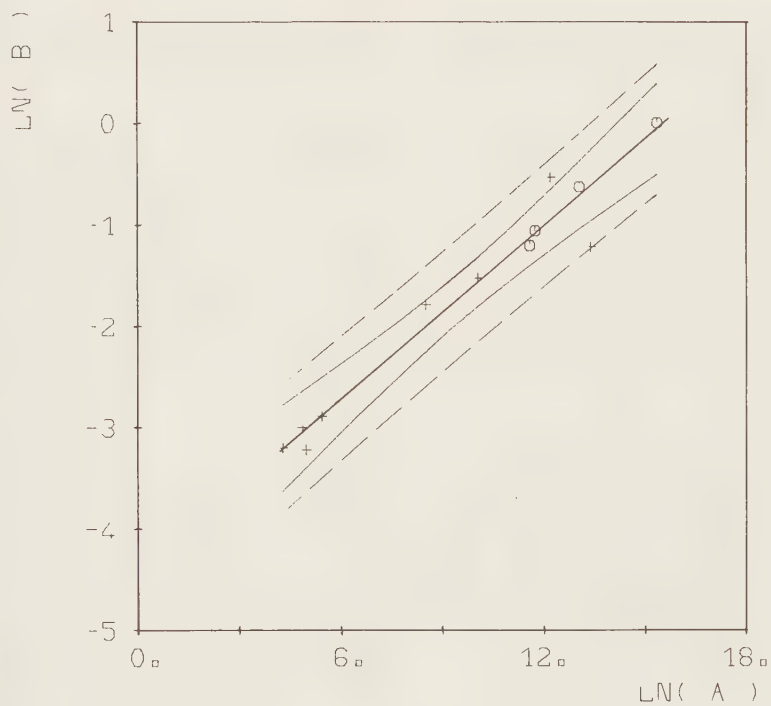
ALDEHYDE ,AETHER ,KETONE ,ESTER

MOD. RK-PARAM. CARBONSAEUREN



MOD. RK-PARAM. STICKSTOFFVERBINDG.

MOD. RK-PARAM. PHENOLE

MOD. RK - PARAM. SONSTIGE

Verwendete Funktionen von Teta und Zeta, Korrel.koeffizientena) System CO₂- Wasser, Abb.89

T(K)	TETA=f ¹ (P) mit P(bar)	r	ZETA=f ¹ (P)	r
323,2	$4,0661 \cdot 10^{-5} \cdot P + 0,1688$	0,9407	$2,092 \cdot 10^{-5} \cdot P + 0,34201$	0,8069
373,2	$4,9479 \cdot 10^{-5} \cdot P + 0,1357$	0,8836	$3,263 \cdot 10^{-5} \cdot P + 0,25941$	0,7628
423,2	$2,1878 \cdot 10^{-5} \cdot P + 0,1916$	0,9793	$7,093 \cdot 10^{-5} \cdot P + 0,27732$	0,8415
473,2	$2,6977 \cdot 10^{-5} \cdot P + 0,1464$	0,9867	$1,469 \cdot 10^{-5} \cdot P + 0,20587$	0,9675
523,2	$2,4040 \cdot 10^{-5} \cdot P + 0,0890$	0,9525	$1,602 \cdot 10^{-5} \cdot P + 0,15025$	0,6941
540,2	$4,1737 \cdot 10^{-4} \cdot P - 1,3343$	0,8963	$6,162 \cdot 10^{-4} \cdot P - 1,9702$	0,8963

b) System Cyclohexan - 1-Butanol, Abb.87

T(K)	Teta=f ¹ (P)	r
353,2	$0,140252 \cdot P - 0,017772$	0,969
363,2	$0,085646 \cdot P + 0,002348$	0,963
373,2	$0,056831 \cdot P + 0,013594$	0,976
383,2	$0,038840 \cdot P + 0,016561$	0,973

Ergebnisse der berechneten Phasengleichgewichte

F13 (1) - DELSAEURE (2) T=327.2 K

SYSTEM F13 (1) - DELSAEURE (2) T=349.7 K

EXPERIMENTELLE WERTE

P (BAR)	X1	Y1	SYMB.
0.010	0.01000	0.00000	1
15.000	0.45200	0.99700	4
31.000	0.35100	0.99000	4
118.000	0.35900	0.99900	4
256.000	0.01000	0.00000	4

EXPERIMENTELLE WERTE

NR	P (BAR)	X1	Y1	SYMB.
1	0.010	0.01000	0.00000	2
2	256.500	0.45500	0.99700	2
3	57.000	0.25600	0.99900	2
4	147.000	0.43500	0.99970	2
5	256.000	0.01000	0.00000	2

BERECHNETE WERTE T= 327.15 K

P (BAR)	X1 (MOL/MOL)	Y1 (MOL/MOL)	Y1/Y1
0.010	0.01011	1.00000	0.01186911
1.154	0.01255	1.00000	77.24264
11.523	0.12565	1.00000	7.96526
22.692	0.22378	1.00000	4.46859
33.462	0.35659	1.00000	3.27125
44.231	0.37492	1.00000	2.68726
55.000	0.37655	0.99000	2.55444
65.769	0.38576	0.9964	2.49339
76.538	0.38366	0.9984	2.53892
87.308	0.40078	0.9932	2.46346
98.077	0.40734	0.99016	2.45289
108.846	0.41342	0.98809	2.41640
119.615	0.41534	0.9885	2.38105
130.385	0.42453	0.98857	2.35241
141.154	0.42564	0.9951	2.24004
151.923	0.42451	0.99335	2.25764
162.692	0.42916	0.99020	2.27256
173.462	0.44361	0.98807	2.24984
184.231	0.44789	0.98783	2.22800
195.000	0.45100	0.98774	2.20743
205.769	0.45109	0.98774	2.20743
216.538	0.45577	0.98750	2.18795
227.308	0.45577	0.98711	2.16944
238.077	0.45345	0.98711	2.15192
248.846	0.45712	0.98717	2.13520
259.615	0.47066	0.98703	2.11925
270.385	0.47381	0.98690	2.10401
281.154	0.47715	0.98676	2.08944
291.923	0.48019	0.98663	2.07548
302.692	0.48345	0.98657	2.07208
313.462	0.48173	0.98657	2.06872
324.231	0.48249	0.98653	2.06539
335.000	0.48325	0.98650	2.06209
345.769	0.48480	0.98647	2.05883
356.538	0.48474	0.98644	2.05560
367.308	0.48548	0.98641	2.05240
378.077	0.48622	0.98638	2.04924
388.846	0.48695	0.98636	2.04610
399.615	0.48767	0.98631	2.04300
410.385	0.48839	0.98629	2.03993
421.154	0.48911	0.98625	2.03688
431.923	0.48982	0.98622	2.03387
442.692	0.49054	0.98619	2.03088
453.462	0.49122	0.98615	2.02793
464.231	0.49192	0.98611	2.02500
475.000	0.49261	0.98607	2.02209
485.769	0.49329	0.98607	2.01922
496.538	0.49397	0.98604	2.01637
507.308	0.49465	0.98601	2.01355

BERECHNETE WERTE T= 349.65 K

P (BAR)	X1 (MOL/MOL)	Y1 (MOL/MOL)	Y1/Y1
0.010	0.01009	0.00000	*****
1.154	0.07766	1.00000	12.97611
11.523	0.16145	1.00000	5.15402
22.692	0.23486	1.00000	4.25750
33.462	0.25642	1.00000	3.37362
44.231	0.34355	1.00000	2.90736
55.000	0.37356	0.99996	2.56761
65.769	0.39957	0.99970	2.56585
76.538	0.41156	0.99957	2.48923
87.308	0.41159	0.99933	2.42706
98.077	0.42046	0.99908	2.37613
108.846	0.42851	0.99883	2.32093
119.615	0.43511	0.99857	2.26075
130.385	0.44280	0.99832	2.20504
141.154	0.44926	0.99807	2.15157
151.923	0.45535	0.99782	2.10131
162.692	0.46112	0.99757	2.05338
173.462	0.46660	0.99732	2.00744
184.231	0.47183	0.99700	2.01172
195.000	0.47684	0.99675	2.00666
205.769	0.48162	0.99652	2.00193
216.538	0.48621	0.99639	2.00490
227.308	0.49063	0.99617	2.00304
238.077	0.49489	0.99595	2.00124
248.846	0.49859	0.99574	1.99950
259.615	0.49859	0.99574	1.99750
270.385	0.50255	0.99552	1.99538
281.154	0.50678	0.99532	1.99300
291.923	0.51048	0.99511	1.99045
302.692	0.51339	0.99490	1.98779
313.462	0.51629	0.99469	1.98508
324.231	0.51918	0.99448	1.98238
335.000	0.52206	0.99427	1.97971
345.769	0.52493	0.99406	1.97708
356.538	0.52779	0.99385	1.97448
367.308	0.53064	0.99364	1.97191
378.077	0.53348	0.99343	1.96938
388.846	0.53631	0.99322	1.96690
399.615	0.53913	0.99301	1.96448
410.385	0.54194	0.99280	1.96211
421.154	0.54474	0.99259	1.95979
431.923	0.54753	0.99238	1.95750
442.692	0.55031	0.99217	1.95526
453.462	0.55308	0.99196	1.95307
464.231	0.55584	0.99175	1.95092
475.000	0.55859	0.99154	1.94883
485.769	0.56133	0.99133	1.94679
496.538	0.56406	0.99112	1.94480
507.308	0.56678	0.99091	1.94286
518.077	0.56949	0.99070	1.94097
528.846	0.57219	0.99049	1.93913
539.615	0.57488	0.99028	1.93734
550.385	0.57756	0.99007	1.93560
561.154	0.58023	0.98986	1.93391
571.923	0.58289	0.98965	1.93227
582.692	0.58554	0.98944	1.93068
593.462	0.58818	0.98923	1.92914
604.231	0.59081	0.98902	1.92765
615.000	0.59343	0.98881	1.92621
625.769	0.59604	0.98860	1.92482
636.538	0.59864	0.98839	1.92348
647.308	0.60123	0.98818	1.92219
658.077	0.60381	0.98797	1.92095
668.846	0.60638	0.98776	1.91976
679.615	0.60894	0.98755	1.91862
690.385	0.61149	0.98734	1.91753
701.154	0.61403	0.98713	1.91649
711.923	0.61656	0.98692	1.91550
722.692	0.61908	0.98671	1.91456
733.462	0.62159	0.98650	1.91367
744.231	0.62409	0.98629	1.91283
755.000	0.62658	0.98608	1.91204
765.769	0.62906	0.98587	1.91130
776.538	0.63153	0.98566	1.91061
787.308	0.63399	0.98545	1.91000
798.077	0.63644	0.98524	1.90945
808.846	0.63888	0.98503	1.90895
819.615	0.64131	0.98482	1.90850
830.385	0.64373	0.98461	1.90810
841.154	0.64614	0.98440	1.90775
851.923	0.64854	0.98419	1.90745
862.692	0.65093	0.98398	1.90720
873.462	0.65331	0.98377	1.90700
884.231	0.65568	0.98356	1.90685
895.000	0.65804	0.98335	1.90675
905.769	0.66039	0.98314	1.90670
916.538	0.66273	0.98293	1.90675
927.308	0.66506	0.98272	1.90685
938.077	0.66738	0.98251	1.90700
948.846	0.66969	0.98230	1.90720
959.615	0.67199	0.98209	1.90745
970.385	0.67428	0.98188	1.90775
981.154	0.67656	0.98167	1.90810
991.923	0.67883	0.98146	1.90850
1002.692	0.68109	0.98125	1.90895
1013.462	0.68334	0.98104	1.90945
1024.231	0.68558	0.98083	1.91000
1035.000	0.68781	0.98062	1.91060
1045.769	0.69003	0.98041	1.91125
1056.538	0.69224	0.98020	1.91195
1067.308	0.69444	0.98000	1.91270
1078.077	0.69663	0.97979	1.91350
1088.846	0.69881	0.97958	1.91435
1099.615	0.70098	0.97937	1.91525
1110.385	0.70314	0.97916	1.91620
1121.154	0.70529	0.97895	1.91720
1131.923	0.70743	0.97874	1.91825
1142.692	0.70956	0.97853	1.91935
1153.462	0.71168	0.97832	1.92050
1164.231	0.71379	0.97811	1.92170
1175.000	0.71589	0.97790	1.92295
1185.769	0.71798	0.97769	1.92425
1196.538	0.72006	0.97748	1.92560
1207.308	0.72214	0.97727	1.92700
1218.077	0.72421	0.97706	1.92845
1228.846	0.72627	0.97685	1.92995
1239.615	0.72832	0.97664	1.93150
1250.385	0.73036	0.97643	1.93310
1261.154	0.73239	0.97622	1.93475
1271.923	0.73441	0.97601	1.93645
1282.692	0.73643	0.97580	1.93820
1293.462	0.73844	0.97559	1.94000
1304.231	0.74044	0.97538	1.94185
1315.000	0.74243	0.97517	1.94375
1325.769	0.74441	0.97496	1.94570
1336.538	0.74639	0.97475	1.94770
1347.308	0.74836	0.97454	1.94975
1358.077	0.75033	0.97433	1.95185
1368.846	0.75229	0.97412	1.95400
1379.615	0.75424	0.97391	1.95620
1390.385	0.75619	0.97370	1.95845
1401.154	0.75813	0.97349	1.96075
1411.923	0.76006	0.97328	1.96310
1422.692	0.76199	0.97307	1.96550
1433.462	0.76391	0.97286	1.96795
1444.231	0.76583	0.97265	1.97045
1455.000	0.76774	0.97244	1.97300
1465.769	0.76965	0.97223	1.97560
1476.538	0.77155	0.97202	1.97825
1487.308	0.77344	0.97181	1.98095
1498.077	0.77533	0.97160	1.98370
1508.846	0.77721	0.97139	1.98650
1519.615	0.77909	0.97118	1.98935
1530.385	0.78096	0.97097	1.99225
1541.154	0.78283	0.97076	1.99520
1551.923	0.78469	0.97055	1.99820
1562.692	0.78654	0.97034	2.00125
1573.462	0.78839	0.97013	2.00435
1584.231	0.79023	0.96992	2.00750
1595.000	0.79206	0.96971	2.01070
1605.769	0.79389	0.96950	2.01395
1616.538	0.79571	0.96929	2.01725
1627.308	0.79753	0.96908	2.02060
1638.077	0.79934	0.96887	2.02400
1648.846	0.80114	0.96866	2.02745
1659.615	0.80294	0.96845	2.03095
1670.385	0.80473	0.96824	2.03450

SYSTEM CHLOROFORM - TOLUOL

P=760 TORR

AETHYLEN (1) - STEARINSÄURE (2) T=39.8 K

EXP.DATEN JU NR. 127

MESSUNG DER DATEN JU NR.127 AUS DEM JAHRE 1926

EXPERIMENTELLE WERTE			
NR	P (BAR)	X1	Y1
1	0.810	0.00000	0.00000
2	74.300	0.43500	0.99500
3	160.200	0.36000	0.99570
4	200.000	0.30000	0.99540
5	245.000	0.25000	0.99500
6	323.400	0.20000	0.98540
7	392.265	0.10000	0.00000

EXPERIMENTELLE WERTE

X Y T

0.0000 0.0000 382.0000

0.0000 0.0000 383.8100

0.0100 0.0456 384.4100

0.0300 0.1270 379.4800

0.0500 0.1960 378.6200

0.1000 0.3310 375.3800

0.1500 0.4250 372.4300

0.2000 0.5000 369.5700

0.2500 0.5690 366.7500

0.3000 0.6310 363.9100

0.3500 0.6830 361.2600

0.4000 0.7390 358.6700

0.4500 0.7800 356.0800

0.5000 0.8140 353.4400

0.5500 0.8450 351.0700

0.6000 0.8760 348.9400

0.6500 0.8990 346.7700

0.7000 0.9200 344.6500

0.7500 0.9380 342.6800

0.8000 0.9550 340.7000

0.8500 0.9700 339.0600

0.9000 0.9820 337.4800

0.9500 0.9918 335.9000

0.9700 0.9950 335.3800

0.9900 0.9980 334.7600

1.3000 1.0000 334.9900

BERECHNETE WERTE T= 39.80 K

P (BAR)	X1 (MOL/MOL)	Y1 (MOL/MOL)	Y1/X1
1	0.810	0.00007	0.99725
2	74.332	0.0281	1.00000
3	20.201	0.12935	1.00000
4	30.970	0.19069	1.00000
5	41.739	0.24717	0.99559
6	52.508	0.2910	0.99559
7	63.277	0.3476	0.99559
8	74.047	0.3904	0.99559
9	84.816	0.43039	0.99559
10	95.585	0.46990	0.99559
11	105.354	0.5024	0.99559
12	115.123	0.53071	0.99567
13	124.892	0.55809	0.99574
14	134.662	0.58419	0.99567
15	144.431	0.60779	0.99549
16	154.200	0.6299	0.99524
17	163.969	0.65005	0.99524
18	173.738	0.66917	0.99524
19	183.507	0.68718	0.99524
20	193.277	0.70426	0.99524
21	203.046	0.72053	0.99524
22	212.815	0.73610	0.99524
23	222.584	0.75108	0.99524
24	232.353	0.76554	0.99524
25	242.122	0.77959	0.99524
26	251.891	0.79326	0.99524
27	261.660	0.80675	0.99524
28	271.429	0.82003	0.99524
29	281.198	0.83314	0.99524
30	290.967	0.84608	0.99524
31	300.736	0.85887	0.99524
32	310.505	0.87152	0.99524
33	320.274	0.88404	0.99524
34	330.043	0.89644	0.99524
35	339.812	0.90872	0.99524
36	349.581	0.92089	0.99524
37	359.350	0.93295	0.99524
38	369.119	0.94490	0.99524
39	378.888	0.95675	0.99524
40	388.657	0.96850	0.99524
41	398.426	0.98015	0.99524
42	408.195	0.99170	0.99524
43	417.964	1.00315	0.99524
44	427.733	1.01450	0.99524
45	437.502	1.02575	0.99524
46	447.271	1.03690	0.99524
47	457.040	1.04795	0.99524

BERECHNETE WERTE

X	Y	T	VG	VL
0.4000	0.7245	358.6700	28.715617	0.102865
0.3709	0.6943	360.2617	28.837616	0.103851
0.3426	0.6623	361.8134	28.959474	0.104802
0.3148	0.6285	363.3851	29.079679	0.105740
0.2877	0.5928	364.9568	29.199720	0.106664
0.2611	0.5551	366.5285	29.319844	0.107577
0.2350	0.5155	368.1002	29.437759	0.108477
0.2095	0.4739	369.6718	29.555732	0.109367
0.1844	0.4301	371.2435	29.672930	0.110246
0.1598	0.3843	372.8152	29.789518	0.111115
0.1357	0.3362	374.3869	29.905102	0.111975
0.1120	0.2859	375.9586	30.020329	0.112826
0.0887	0.2332	377.5303	30.135581	0.113668
0.0658	0.1782	379.1020	30.250845	0.114502
0.0433	0.1208	380.6737	30.366103	0.115327
0.0212	0.0509	382.2454	30.481359	0.116146
0.0000	0.0000	383.8171	30.596616	0.116961
0.4297	0.7530	357.0983	28.592988	0.101304
0.4602	0.7799	355.5266	28.449970	0.100906
0.4915	0.8050	353.9549	28.305953	0.099930
0.5237	0.8287	352.3832	28.161936	0.098854
0.5564	0.8507	350.8115	28.017919	0.097797
0.5910	0.8713	349.2398	27.873902	0.096777
0.5263	0.8305	347.6682	27.729885	0.095611
0.5628	0.8082	346.0965	27.585868	0.094477
0.7007	0.9246	344.5248	27.441851	0.093310
0.7403	0.9197	342.9531	27.297834	0.092107
0.7817	0.9534	341.3814	27.153817	0.090862
0.8253	0.9660	339.8097	27.009799	0.089666
0.8715	0.9773	338.2380	26.865782	0.088421
0.9210	0.9875	336.6663	26.721765	0.087179
0.9748	0.9964	335.0946	26.577748	0.085921

PX - ISOTHERME SOULAN - 002 70 C

AETHYLEN (1) - STILBINSÄURE (2) 1-375,8 K

EXPERIMENTELLE WERTE

NK	P (BAR)	X1	Y1	SYMB.
1	0.010	0.00000	0.00000	5
2	131.000	.74681	.99964	5
3	35.000	.34980	.99999	5
4	209.200	.82820	.99710	1
5	72.000	.51200	.99993	5
6	167.500	.79700	.99920	5
7	236.000	.84700	.99642	5
8	284.000	.87600	.99743	5
9	55.000	.50500	.99999	1
10	63.000	.65800	.99999	1
11	110.000	.70500	.99990	1
12	195.000	.75400	.99770	1
13	248.000	.81100	.99553	1
14	301.000	.87080	.99374	1
15	500.000	0.01080	0.00000	1

BERECHNETE WERTE T = 343.15 K

P (BAR)	X1 (MOL/POL)	Y1 (MOL/MOL)	Y1/X1
1	0.010	0.00010	9549.14104
2	9.200	0.25999	4.25009
3	24.585	0.35333	4.24939
4	39.969	0.37373	2.79819
5	55.354	0.46229	2.16314
6	70.738	0.56157	1.81301
7	86.123	0.62616	1.70000
8	101.508	0.68603	1.45766
9	116.892	0.72099	1.36967
10	132.277	0.75946	0.99999
11	147.662	0.77596	0.99999
12	163.046	0.75572	0.99999
13	178.431	0.80854	0.99999
14	193.815	0.91932	0.99742
15	209.200	0.97858	0.99554
16	224.585	0.92558	0.99642
17	239.969	0.84370	0.99944
18	255.354	0.84957	0.99417
19	270.738	0.85551	0.99344
20	286.123	0.86045	0.99277
21	301.508	0.86495	0.99215
22	316.892	0.86977	0.99159
23	332.277	0.87224	0.99109
24	347.662	0.87536	0.99044
25	363.046	0.87811	0.99025
26	378.431	0.88054	0.98992
27	393.815	0.88268	0.98954
28	409.200	0.88495	0.98911
29	424.585	0.88739	0.98869
30	439.969	0.88993	0.98824
31	455.354	0.89257	0.98779
32	470.738	0.89529	0.98733
33	486.123	0.89807	0.98687
34	501.508	0.90089	0.98641
35	516.892	0.90374	0.98595
36	532.277	0.90661	0.98549
37	547.662	0.90950	0.98503
38	563.046	0.91241	0.98457
39	578.431	0.91533	0.98411
40	593.815	0.91826	0.98365
41	609.200	0.92120	0.98319
42	624.585	0.92414	0.98273
43	639.969	0.92708	0.98227
44	655.354	0.93002	0.98181
45	670.738	0.93296	0.98135
46	686.123	0.93590	0.98089
47	701.508	0.93884	0.98043
48	716.892	0.94178	0.97997
49	732.277	0.94472	0.97951
50	747.662	0.94766	0.97905
51	763.046	0.95060	0.97859
52	778.431	0.95354	0.97813
53	793.815	0.95648	0.97767
54	809.200	0.95942	0.97721
55	824.585	0.96236	0.97675
56	839.969	0.96530	0.97629
57	855.354	0.96824	0.97583
58	870.738	0.97118	0.97537
59	886.123	0.97412	0.97491
60	901.508	0.97706	0.97445
61	916.892	0.98000	0.97399
62	932.277	0.98294	0.97353
63	947.662	0.98588	0.97307
64	963.046	0.98882	0.97261
65	978.431	0.99176	0.97215
66	993.815	0.99470	0.97169
67	1009.200	0.99764	0.97123
68	1024.585	0.99999	0.97077
69	1039.969	0.99999	0.97031
70	1055.354	0.99999	0.96985
71	1070.738	0.99999	0.96939
72	1086.123	0.99999	0.96893
73	1101.508	0.99999	0.96847
74	1116.892	0.99999	0.96801
75	1132.277	0.99999	0.96755
76	1147.662	0.99999	0.96709
77	1163.046	0.99999	0.96663
78	1178.431	0.99999	0.96617
79	1193.815	0.99999	0.96571
80	1209.200	0.99999	0.96525
81	1224.585	0.99999	0.96479
82	1239.969	0.99999	0.96433
83	1255.354	0.99999	0.96387
84	1270.738	0.99999	0.96341
85	1286.123	0.99999	0.96295
86	1301.508	0.99999	0.96249
87	1316.892	0.99999	0.96203
88	1332.277	0.99999	0.96157
89	1347.662	0.99999	0.96111
90	1363.046	0.99999	0.96065
91	1378.431	0.99999	0.96019
92	1393.815	0.99999	0.95973
93	1409.200	0.99999	0.95927
94	1424.585	0.99999	0.95881
95	1439.969	0.99999	0.95835
96	1455.354	0.99999	0.95789
97	1470.738	0.99999	0.95743
98	1486.123	0.99999	0.95697
99	1501.508	0.99999	0.95651
100	1516.892	0.99999	0.95605

EXPERIMENTELLE WERTE

NK	P (BAR)	X1	Y1	SYMB.
1	0.010	0.00000	0.00000	1
2	70.430	.46104	.99570	1
3	152.800	.62600	.99550	1
4	100.000	.71200	.99950	1
5	174.833	.72800	.99540	1
6	231.230	.81900	.99760	1
7	344.998	0.00000	0.00000	1

BERECHNETE WERTE T = 375.30 K

P (BAR)	X1 (MOL/MOL)	Y1 (MOL/MOL)	Y1/X1
1	0.010	0.0008	99573
2	3.570	0.0267	1.00000
3	14.339	0.1982	1.00000
4	23.108	0.3384	1.00000
5	37.877	0.2511	1.00000
6	45.677	0.3125	1.00000
7	57.416	0.3728	1.00000
8	65.135	0.4168	1.00000
9	74.944	0.46131	0.99573
10	81.723	0.50042	0.99573
11	100.000	0.53613	0.99573
12	111.262	0.56714	0.99573
13	122.831	0.59510	0.99573
14	132.800	0.62114	0.99573
15	132.800	0.62114	0.99573
16	143.569	0.64201	0.99561
17	154.358	0.66318	0.99537
18	165.147	0.68217	0.99503
19	175.877	0.69976	0.99469
20	186.646	0.71649	0.99435
21	197.415	0.73222	0.99401
22	208.184	0.74720	0.99367
23	218.953	0.76155	0.99333
24	229.722	0.77534	0.99300
25	240.492	0.78876	0.99266
26	251.261	0.80181	0.99232
27	262.030	0.81450	0.99198
28	272.799	0.82714	0.99164
29	283.568	0.83963	0.99130
30	294.337	0.84725	0.99096
31	305.106	0.85487	0.99062
32	315.875	0.86249	0.99028
33	326.644	0.87011	0.98994
34	337.413	0.87773	0.98960
35	348.182	0.88535	0.98926
36	358.951	0.89297	0.98892
37	369.720	0.90059	0.98858
38	380.489	0.90821	0.98824
39	391.258	0.91583	0.98790
40	402.027	0.92345	0.98756
41	412.796	0.93107	0.98722
42	423.565	0.93869	0.98688
43	434.334	0.94631	0.98654
44	445.103	0.95393	0.98620
45	455.872	0.96155	0.98586
46	466.641	0.96917	0.98552
47	477.410	0.97679	0.98518
48	488.179	0.98441	0.98484
49	498.948	0.99203	0.98450
50	509.717	0.99965	0.98416
51	520.486	0.99965	0.98382
52	531.255	0.99965	0.98348
53	542.024	0.99965	0.98314
54	552.793	0.99965	0.98280
55	563.562	0.99965	0.98246
56	574.331	0.99965	0.98212
57	585.100	0.99965	0.98178
58	595.869	0.99965	0.98144
59	606.638	0.99965	0.98110
60	617.407	0.99965	0.98076
61	628.176	0.99965	0.98042
62	638.945	0.99965	0.98008
63	649.714	0.99965	0.97974
64	660.483	0.99965	0.97940
65	671.252	0.99965	0.97906
66	682.021	0.99965	0.97872
67	692.790	0.99965	0.97838
68	703.559	0.99965	0.97804
69	714.328	0.99965	0.97770
70	725.097	0.99965	0.97736
71	735.866	0.99965	0.97702
72	746.635	0.99965	0.97668
73	757.404	0.99965	0.97634
74	768.173	0.99965	0.97600
75	778.942	0.99965	0.97566
76	789.711	0.99965	0.97532
77	800.480	0.99965	0.97498
78	811.249	0.99965	0.97464
79	822.018	0.99965	0.97430
80	832.787	0.99965	0.97396
81	843.556	0.99965	0.97362
82	854.325	0.99965	0.97328
83	865.094	0.99965	0.97294
84	875.863	0.99965	0.97260
85	886.632	0.99965	0.97226
86	897.401	0.99965	0.97192
87	908.170	0.99965	0.97158
88	918.939	0.99965	0.97124
89	929.708	0.99965	0.97090
90	940.477	0.99965	0.97056
91	951.246	0.99965	0.97022
92	962.015	0.99965	0.96988
93	972.784	0.99965	0.96954
94	983.553	0.99965	0.96920
95	994.322	0.99965	0.96886
96	1005.091	0.99965	0.96852
97	1015.860	0.99965	0.96818
98	1026.629	0.99965	0.96784
99	1037.398	0.99965	0.96750
100	1048.167	0.99965	0.96716

CO 2 (1) - WASSER (2) T= 323,2 K

EXPERIMENTELLE WERTE

NR	P (BAR)	X1	Y1	SYMB.
1	127	0.0000	0.00000	1
2	200.000	0.2300	0.99000	1
3	500.000	0.2800	0.91000	1
4	1000.000	0.3500	0.97000	1
5	1500.000	0.3800	0.99000	1
6	2000.000	0.4100	0.99000	1
7	2500.000	0.4500	0.99000	1
8	3000.000	0.4800	0.99000	1
9	3500.000	0.5200	0.99000	1
10	3500.000	0.00000	0.00000	1

BERECHNETE WERTE T= 323,15 K

	P (BAR)	X1(MOL/MOL)	Y1(MOL/MOL)	Y1/X1
1	0.10	0.0000	0.0000	*****
2	30.769	0.0109	0.9504	93.12614
3	138.462	0.0242	0.9927	44.28606
4	246.154	0.0247	0.9910	40.50197
5	353.846	0.0261	0.9902	37.94248
6	461.538	0.0272	0.9894	35.96772
7	569.231	0.0280	0.9893	34.35411
8	576.923	0.0298	0.9891	32.98897
9	784.615	0.0310	0.9890	31.80613
10	592.308	0.0315	0.9889	30.76255
11	1000.000	0.0335	0.9888	29.82500
12	1000.000	0.0315	0.9888	29.82500
13	1107.692	0.0342	0.9887	28.98404
14	1215.385	0.0305	0.9884	29.21196
15	1323.077	0.0396	0.9889	27.50068
16	1430.769	0.0365	0.9888	26.84079
17	1538.462	0.0371	0.9890	26.22478
18	1646.154	0.0357	0.9891	25.64668
19	1753.846	0.0394	0.9892	25.10147
20	1461.538	0.0402	0.9892	24.52509
21	1969.231	0.0410	0.9893	24.09421
22	2076.923	0.0418	0.9894	23.62592
23	2184.615	0.0429	0.9895	23.17783
24	2292.308	0.0431	0.9897	22.74788
25	2400.000	0.0432	0.9897	22.33431
26	2507.692	0.0453	0.9897	21.93559
27	2615.385	0.0459	0.9899	21.55045
28	2723.077	0.0475	0.9900	21.17777
29	2830.769	0.0475	0.9901	20.81650
30	2857.692	0.0477	0.9901	20.72788
31	2884.615	0.0479	0.9902	20.63990
32	2911.538	0.0481	0.9902	20.55255
33	2938.462	0.0489	0.9902	20.46583
34	2965.385	0.0489	0.9902	20.37977
35	2992.308	0.0488	0.9902	20.29421
36	3019.231	0.0490	0.9901	20.20930
37	3046.154	0.0492	0.9904	20.12498
38	3073.077	0.0492	0.9904	20.04120
39	3100.000	0.0492	0.9903	19.95800
40	3126.923	0.0493	0.9904	19.87536
41	3153.846	0.0504	0.9904	19.79325
42	3180.769	0.0502	0.9904	19.71168
43	3207.692	0.0506	0.9904	19.63064
44	3234.615	0.0506	0.9904	19.55012

CO2 (1) - WASSER (2) T=373,15 K

EXPERIMENTELLE WERTE

NR	P (BAR)	X1	Y1	SYMB.
1	1.000	0.00000	0.00000	1
2	200.000	0.0200	0.97100	1
3	500.000	0.0200	0.97000	1
4	1000.000	0.0300	0.97000	1
5	1500.000	0.04100	0.97100	1
6	2000.000	0.04500	0.97100	1
7	2500.000	0.04900	0.97100	1
8	3000.000	0.05300	0.97200	1
9	3500.000	0.05600	0.97200	1
10	3500.000	0.00000	0.00000	1

BERECHNETE WERTE T= 373,15 K

	P (BAR)	X1(MOL/MOL)	Y1(MOL/MOL)	Y1/X1
1	0.10	0.0000	0.0000	*****
2	69.231	0.01192	0.97830	82.04194
3	176.923	0.02040	0.97797	47.93404
4	284.615	0.02358	0.97174	41.20168
5	392.308	0.02580	0.96880	37.55469
6	500.000	0.02763	0.96719	35.00506
7	500.000	0.02763	0.96719	35.00506
8	607.692	0.02924	0.96627	31.04577
9	715.385	0.03070	0.96578	31.45555
10	823.077	0.03206	0.96567	30.11982
11	930.769	0.03333	0.96555	28.96890
12	1038.462	0.03454	0.96544	27.95760
13	1146.154	0.03570	0.96588	27.05485
14	1253.846	0.03682	0.96617	26.23855
15	1361.538	0.03791	0.96651	25.49242
16	1469.231	0.03898	0.96683	24.80381
17	1576.923	0.04003	0.96730	24.16332
18	1684.615	0.04107	0.96777	23.56136
19	1792.308	0.04210	0.96815	22.99796
20	1900.000	0.04312	0.96859	22.46231
21	2007.692	0.04414	0.96903	21.95249
22	2115.385	0.04516	0.96948	21.46528
23	2223.077	0.04619	0.96991	20.98080
24	2330.769	0.04722	0.97036	20.54861
25	2438.462	0.04826	0.97077	20.11509
26	2546.154	0.04931	0.97114	19.68558
27	2653.846	0.05037	0.97159	19.28996
28	2761.538	0.05144	0.97188	18.86600
29	2869.231	0.05252	0.97237	18.51331
30	2896.154	0.05280	0.97246	18.41906
31	2923.077	0.05307	0.97256	18.32511
32	2950.000	0.05335	0.97264	18.23274
33	2976.923	0.05362	0.97274	18.14058
34	3003.846	0.05390	0.97284	18.04857
35	3030.769	0.05418	0.97293	17.95796
36	3057.692	0.05446	0.97302	17.86773
37	3084.615	0.05474	0.97311	17.77767
38	3111.538	0.05502	0.97320	17.68888
39	3138.462	0.05530	0.97329	17.59966
40	3165.385	0.05558	0.97337	17.51148
41	3192.308	0.05587	0.97346	17.42385
42	3219.231	0.05616	0.97355	17.33675
43	3246.154	0.05644	0.97364	17.25018
44	3273.077	0.05673	0.97372	17.16414

CO2 (1) - WASSER (2) T=423.2 K

CO2 (1) - WASSER (2) T=523.2 C

EXPERIMENTELLE WERTE

NR	P (BAR)	X1	Y1	SYMB.
1	4.000	0.00000	0.00000	1
2	200.000	0.0100	0.94000	1
3	500.000	0.03400	0.93700	1
4	1000.000	0.04300	0.93500	1
5	1500.000	0.05000	0.93200	1
6	2000.000	0.05500	0.93200	1
7	2500.000	0.06000	0.93300	1
8	3000.000	0.06500	0.93400	1
9	3500.000	0.07000	0.93700	1
10	100.000	0.01350	0.98000	1
11	200.000	0.02150	0.91000	1
12	300.000	0.02600	0.90000	1
13	400.000	0.02900	0.88200	1
14	500.000	0.03200	0.86200	1
15	3500.000	0.04000	0.90000	1

BERECHNETE WERTE T= 423.16 K

P (BAR)	X1(MOL/MOL)	Y1(MOL/MOL)	Y1/X1
1	0.010	0.00000	0.00000
2	69.231	0.01034	0.15005
3	176.923	0.02111	0.12111
4	284.615	0.02687	0.09357
5	392.308	0.03065	0.07699
6	500.000	0.03361	0.07373
7	500.000	0.03361	0.07373
8	507.692	0.03612	0.07255
9	715.385	0.03834	0.09342
10	823.077	0.04034	0.09366
11	930.769	0.04217	0.09315
12	1038.462	0.04387	0.09281
13	1146.154	0.04546	0.09261
14	1253.846	0.04696	0.09276
15	1361.538	0.04836	0.09274
16	1469.231	0.04972	0.09259
17	1576.923	0.05101	0.09268
18	1684.615	0.05225	0.09280
19	1792.308	0.05345	0.09290
20	1900.000	0.05460	0.09311
21	2007.692	0.05571	0.09329
22	2115.385	0.05680	0.09348
23	2223.077	0.05785	0.09367
24	2330.769	0.05888	0.09387
25	2438.462	0.05989	0.09407
26	2546.154	0.06088	0.09427
27	2653.846	0.06185	0.09447
28	2761.538	0.06281	0.09466
29	2869.231	0.06375	0.09485
30	2976.923	0.06469	0.09504
31	3084.615	0.06561	0.09523
32	3192.308	0.06654	0.09542
33	3299.999	0.06744	0.09561
34	3407.692	0.06836	0.09580
35	3515.385	0.06925	0.09600
36	3623.077	0.07011	0.09620
37	3730.769	0.07096	0.09640
38	3838.462	0.07181	0.09660
39	3946.154	0.07264	0.09680
40	4053.846	0.07346	0.09700
41	4161.538	0.07427	0.09720
42	4269.231	0.07507	0.09740
43	4376.923	0.07586	0.09760
44	4484.615	0.07664	0.09780
45	4592.308	0.07741	0.09800
46	4699.999	0.07817	0.09820
47	4807.692	0.07892	0.09840
48	4915.385	0.07966	0.09860
49	5023.077	0.08039	0.09880
50	5130.769	0.08111	0.09900

EXPERIMENTELLE WERTE

NR	P (BAR)	X1	Y1	SYMB.
1	40.200	0.00000	0.00000	1
2	200.000	0.02800	0.65500	1
3	500.000	0.07000	0.72000	1
4	1000.000	0.12000	0.69500	1
5	1500.000	0.14000	0.68000	1
6	2000.000	0.16000	0.67500	1
7	2500.000	0.17000	0.67500	1
8	3000.000	0.17500	0.69300	1
9	3500.000	0.17700	0.70500	1
10	3500.000	0.00000	0.00000	1

BERECHNETE WERTE T= 523.15 K

P (BAR)	X1(MOL/MOL)	Y1(MOL/MOL)	Y1/X1
1	20.000	0.00000	0.00000
2	52.308	0.04422	0.11464
3	84.615	0.01195	0.03498
4	116.923	0.01914	0.03025
5	149.231	0.02598	0.06087
6	181.538	0.03243	0.07100
7	213.846	0.03849	0.07212
8	246.154	0.04415	0.07167
9	278.462	0.05036	0.07407
10	310.769	0.05614	0.07324
11	343.077	0.06153	0.07300
12	375.385	0.06654	0.07333
13	407.692	0.07123	0.07373
14	439.999	0.07565	0.07416
15	472.308	0.07981	0.07462
16	504.615	0.08373	0.07510
17	536.923	0.08741	0.07561
18	569.231	0.09086	0.07614
19	601.538	0.09409	0.07670
20	633.846	0.09711	0.07728
21	666.154	0.10000	0.07787
22	698.462	0.10277	0.07847
23	730.769	0.10543	0.07907
24	763.077	0.10799	0.07967
25	795.385	0.11046	0.08027
26	827.692	0.11284	0.08087
27	859.999	0.11513	0.08147
28	892.308	0.11733	0.08207
29	924.615	0.11944	0.08267
30	956.923	0.12146	0.08327
31	989.231	0.12339	0.08387
32	1021.538	0.12523	0.08447
33	1053.846	0.12698	0.08507
34	1086.154	0.12864	0.08567
35	1118.462	0.13021	0.08627
36	1150.769	0.13169	0.08687
37	1183.077	0.13309	0.08747
38	1215.385	0.13441	0.08807
39	1247.692	0.13565	0.08867
40	1279.999	0.13681	0.08927
41	1312.308	0.13789	0.08987
42	1344.615	0.13889	0.09047
43	1376.923	0.13981	0.09107
44	1409.231	0.14066	0.09167
45	1441.538	0.14143	0.09227
46	1473.846	0.14212	0.09287
47	1506.154	0.14273	0.09347
48	1538.462	0.14326	0.09407
49	1570.769	0.14371	0.09467
50	1603.077	0.14417	0.09527

CUMARIN (1) - CO2 (2) T=313.15 K

C3H8 (1) - CF4 T=220 K

EXPERIMENTELLE WERTE

NR	P (BAR)	X1	Y1	SYMB.
1	1000.000	0.00000	0.00000	1
2	1340.000	.50000	.50000	1
3	1350.000	.47600	.53000	3
4	1400.000	.37800	.55600	1
5	1500.000	.27800	.75600	1
6	1800.000	.23600	.78600	1
7	2000.000	.21000	.90000	1
8	2500.000	0.00000	0.00000	1

EXPERIMENTELLE WERTE

NR	P (BAR)	X1	Y1	SYMB.
1	.010	0.00000	0.00000	1
2	80.600	.99697	.00109	1
3	83.000	.99697	.00131	1
4	85.000	.99697	.00138	1
5	89.550	.99697	.00145	1
6	100.000	.99697	.00245	1
7	121.230	.99697	.05143	1
8	150.000	.99697	.03365	1
9	150.910	.99697	.08314	1
10	180.000	0.00000	0.00000	1

BERECHNETE WERTE T= 220.00 K

	P (BAR)	X1 (MOL/MOL)	Y1 (MOL/MOL)	Y1/X1
1	1215.254	.52436	.52433	.99994
2	1221.412	.51555	.52830	1.02685
3	1227.571	.49940	.54549	1.09228
4	1233.729	.48688	.55182	1.13339
5	1239.887	.43010	.55897	1.16429
6	1246.045	.47322	.55610	1.19205
7	1276.836	.45039	.58779	1.30507
8	1307.627	.43135	.60578	1.40243
9	1336.418	.41580	.62132	1.49429
10	1369.209	.40103	.63539	1.58436
11	1400.000	.39720	.64839	1.67452
12	1400.000	.38720	.64839	1.67452
13	1430.791	.37411	.66062	1.75597
14	1461.562	.36156	.67223	1.85923
15	1492.373	.34947	.68330	1.95523
16	1523.164	.33777	.69390	2.05437
17	1553.955	.32542	.70411	2.15706
18	1584.746	.31538	.71354	2.26374
19	1615.537	.30464	.72344	2.37476
20	1623.234	.30199	.72576	2.40327
21	1630.932	.29936	.72806	2.43205
22	1638.630	.29675	.73035	2.46113
23	1646.328	.29416	.73264	2.49053
24	1654.025	.29158	.73486	2.52024
25	1661.723	.28902	.73709	2.55027
26	1669.421	.28648	.73930	2.58063
27	1677.119	.28395	.74150	2.61133
28	1684.816	.28144	.74366	2.64236
29	1692.514	.27895	.74584	2.67374
30	1700.212	.27647	.74799	2.70547
31	1707.910	.27401	.75011	2.73756
32	1715.607	.27156	.75222	2.77001
33	1723.305	.26912	.75431	2.80283
34	1731.003	.26671	.75639	2.83601
35	1738.701	.26431	.75845	2.86959
36	1746.398	.26192	.76049	2.90354
37	1754.096	.25955	.76252	2.93788
38	1761.794	.25719	.76454	2.97262
39	1769.491	.25485	.76654	3.00776
40	1777.189	.25253	.76852	3.04332
41	1784.887	.25022	.77049	3.07929
42	1792.585	.24792	.77244	3.11567
43	1800.282	.24564	.77438	3.15240
44	1507.960	.24337	.77630	3.18974
45	1615.678	.24112	.77821	3.22743
46	1623.376	.23889	.78011	3.26556

BERECHNETE WERTE T= 313.15 K

	P (BAR)	X1 (MOL/MOL)	Y1 (MOL/MOL)	Y1/X1
1	.010	1.00001	.00243	.00243
2	4.615	1.00001	.00243	.00243
3	10.154	1.00001	.00243	.00243
4	15.692	1.00001	.00243	.00243
5	21.231	1.00001	.00243	.00243
6	26.769	1.00001	.00243	.00243
7	32.308	1.00001	.00243	.00243
8	37.846	1.00001	.00243	.00243
9	43.385	1.00000	.00243	.00243
10	48.923	1.00000	.00243	.00243
11	54.462	1.00000	.00243	.00243
12	60.000	1.00000	.00243	.00243
13	65.538	1.00000	.00243	.00243
14	71.077	1.00000	.00243	.00243
15	76.615	1.00000	.00243	.00243
16	82.154	1.00000	.00243	.00243
17	87.692	1.00000	.00334	.00334
18	93.231	1.00000	.00460	.00460
19	98.769	1.00000	.00634	.00634
20	104.308	1.00000	.00873	.00873
21	109.846	1.00000	.01204	.01204
22	115.385	1.00000	.01662	.01662
23	120.923	1.00000	.02298	.02298
24	126.462	1.00000	.03193	.03193
25	132.000	1.00000	.04421	.04421
26	137.538	.99999	.06159	.06159
27	143.077	.99998	.08612	.08612
28	148.615	.99998	.09370	.09370
29	145.846	.99997	.10199	.10199
30	147.231	.99996	.11104	.11104
31	148.615	.99995	.12093	.12093
32	150.000	.99994	.13174	.13175
33	151.385	.99992	.14357	.14358
34	152.769	.99990	.15651	.15652
35	154.154	.99987	.17057	.17069
36	145.846	.99997	.10199	.10199
37	147.231	.99996	.11104	.11104
38	148.615	.99995	.12093	.12093
39	150.000	.99994	.13174	.13175
40	151.385	.99992	.14357	.14358
41	152.769	.99990	.15651	.15652
42	154.154	.99987	.17057	.17069
43	155.538	.99983	.18561	.18561
44	156.923	.99979	.20322	.20322

COFFEIN (1) - C02 (2) T=30A.15 K

EXPERIMENTELLE WERTE

NR	P (BAR)	X1	Y1
1	.100	0.00000	0.00000
2	100.000	.95733	.00009
3	150.000	.95733	.00013
4	200.000	.95733	.00017
5	300.000	0.00000	0.00000

BERECHNETE WERTE

	P (BAR)	X1 (MOL/MOL)	Y1 (MOL/MOL)
1	.010	.99999	.02473
2	2.308	.99734	.00311
3	11.538	.98692	.00003
4	20.769	.97653	.00002
5	30.000	.96668	.00002
6	39.231	.95719	.00002
7	48.462	.94820	.00002
8	57.692	.93934	.00002
9	66.923	.93213	.00003
10	76.154	.92792	.00007
11	85.385	.92494	.00004
12	94.615	.92170	.00004
13	103.846	.91846	.00004
14	113.077	.91517	.00009
15	122.308	.91175	.00009
16	131.538	.90822	.00010
17	140.769	.90458	.00011
18	150.000	.90080	.00011
19	150.000	.90000	.00011
20	159.231	.89690	.00012
21	168.462	.89245	.00013
22	177.692	.88865	.00015
23	186.923	.88429	.00016
24	196.154	.87978	.00017
25	205.385	.87573	.00017
26	214.615	.87023	.00021
27	223.846	.86517	.00023
28	233.077	.85992	.00025
29	242.308	.85447	.00029
30	244.615	.85397	.00028
31	246.923	.85166	.00029
32	249.231	.85023	.00030
33	251.538	.84879	.00031
34	253.846	.84734	.00031
35	256.154	.84538	.00032
36	258.462	.84419	.00033
37	260.769	.84290	.00034
38	263.077	.84139	.00035
39	265.385	.83986	.00035
40	267.692	.83832	.00036
41	270.000	.83677	.00037
42	272.308	.83520	.00038
43	274.615	.83361	.00039
44	276.923	.83201	.00040
45	279.231	.83039	.00041
46	281.538	.82876	.00043
47	283.846	.82711	.00044
48	286.154	.82544	.00045
49	288.462	.82376	.00046

COFFEIN (1) - C02 (2) T= 313 K

EXPERIMENTELLE WERTE

NR	P (BAR)	X1	Y1
1	.100	0.00000	0.00000
2	100.000	.95733	.00005
3	150.000	.95733	.00015
4	200.000	.95733	.00019
5	300.000	0.00000	0.00000

BERECHNETE WERTE

	P (BAR)	X1 (MOL/MOL)	Y1 (MOL/MOL)
1	.010	.99999	.04139
2	2.308	.99423	.00018
3	11.538	.99110	.00004
4	20.769	.98394	.00003
5	30.000	.97676	.00003
6	39.231	.96962	.00002
7	48.462	.96257	.00003
8	57.692	.95569	.00003
9	66.923	.94909	.00003
10	76.154	.94301	.00005
11	85.385	.93925	.00006
12	94.615	.93523	.00006
13	103.846	.93124	.00006
14	113.077	.92706	.00007
15	122.308	.92296	.00009
16	131.538	.91891	.00009
17	140.769	.91311	.00010
18	150.000	.90793	.00011
19	150.000	.90793	.00011
20	159.231	.90244	.00012
21	168.462	.89664	.00014
22	177.692	.89049	.00016
23	186.923	.88398	.00018
24	196.154	.87707	.00021
25	205.385	.86975	.00024
26	214.615	.86197	.00028
27	223.846	.85372	.00033
28	233.077	.84495	.00038
29	242.308	.83563	.00045
30	244.615	.83321	.00047
31	246.923	.83075	.00048
32	249.231	.82826	.00050
33	251.538	.82572	.00052
34	253.846	.82315	.00055
35	256.154	.82054	.00057
36	258.462	.81788	.00059
37	260.769	.81519	.00062
38	263.077	.81245	.00064
39	265.385	.80967	.00057
40	267.692	.80694	.00070
41	270.000	.80397	.00073
42	272.308	.80106	.00076
43	274.615	.79810	.00079
44	276.923	.79504	.00082
45	279.231	.79204	.00086
46	281.538	.78893	.00089
47	283.846	.78578	.00093
48	286.154	.78257	.00097
49	288.462	.77932	.00101

SALICYLSAURE (1) - CO₂ (2) T=313.2 K

EXPERIMENTELLE WERTE

NR	P (BAR)	X1	Y1
1	100.000	0.00000	0.00000
2	100.000	.96928	.00013
3	150.000	.96928	.00035
4	200.000	.96928	.00050
5	200.000	0.00000	0.00000

BERECHNETE WERTE

	P (BAR)	X1 (MOL/MOL)	Y1 (MOL/MOL)
1	.010	.99999	.00017
2	2.308	.99656	.00000
3	8.462	.98752	.00000
4	14.615	.97872	.00000
5	20.769	.97016	.00000
6	26.923	.96187	.00000
7	33.077	.95389	.00000
8	39.231	.94622	.00000
9	45.385	.93891	.00000
10	51.538	.93199	.00000
11	57.692	.92551	.00000
12	63.846	.91953	.00000
13	70.000	.91414	.00000
14	76.154	.90949	.00000
15	82.308	.90717	.00007
16	88.462	.90537	.00010
17	94.615	.90363	.00012
18	100.769	.90192	.00014
19	106.923	.90021	.00017
20	113.077	.89851	.00019
21	119.231	.89682	.00021
22	125.385	.89512	.00023
23	131.538	.89342	.00025
24	137.692	.89172	.00027
25	143.846	.89000	.00030
26	150.000	.88828	.00032
27	156.154	.88654	.00034
28	162.308	.88479	.00037
29	168.462	.88435	.00037
30	174.615	.88391	.00038
31	180.769	.88347	.00039
32	186.923	.88303	.00039
33	193.077	.88259	.00040
34	200.000	.88215	.00040
35	206.154	.88170	.00041
36	212.308	.88126	.00042
37	218.462	.88081	.00042
38	224.615	.88037	.00043
39	230.769	.87992	.00044
40	236.923	.87947	.00044
41	243.077	.87902	.00045
42	249.231	.87857	.00046
43	255.385	.87812	.00046
44	261.538	.87767	.00047
45	267.692	.87721	.00048
46	273.846	.87676	.00048
47	279.000	.87630	.00049
48	285.154	.87585	.00050
49	291.308	.87540	.00050

BENZOSAURE (1) - CO₂ (2) T=313.2 K

EXPERIMENTELLE WERTE

NR	P (BAR)	X1	Y1
1	100.000	0.00000	0.00000
2	87.990	.97274	.00020
3	90.930	.97274	.00040
4	95.800	.97274	.00061
5	103.900	.97274	.00091
6	100.000	.97274	.00069
7	100.000	0.00000	0.00000

BERECHNETE WERTE

	P (BAR)	X1 (MOL/MOL)	Y1 (MOL/MOL)
1	.010	1.00000	.00000
2	3.015	.99999	.00000
3	6.212	.99853	.00000
4	9.408	.99750	.00000
5	12.605	.99562	.00000
6	15.802	.99527	.00000
7	18.999	.99384	.00000
8	22.196	.99221	.00000
9	25.393	.99035	.00000
10	28.590	.98823	.00000
11	31.787	.98592	.00000
12	34.984	.98308	.00000
13	38.181	.97998	.00000
14	41.378	.97647	.00000
15	44.575	.97251	.00000
16	47.772	.96833	.00000
17	50.968	.96397	.00000
18	54.165	.95728	.00000
19	57.362	.95036	.00000
20	60.559	.94364	.00000
21	63.756	.93553	.00000
22	66.953	.92642	.00000
23	70.150	.91622	.00000
24	73.347	.90481	.00000
25	76.544	.89213	.00000
26	79.741	.87905	.00011
27	82.938	.86582	.00016
28	86.135	.85101	.00017
29	89.332	.83566	.00019
30	92.528	.81984	.00020
31	95.725	.80353	.00022
32	98.922	.78660	.00024
33	102.119	.76909	.00025
34	105.316	.75100	.00027
35	108.513	.73232	.00029
36	111.710	.71319	.00031
37	114.907	.69364	.00034
38	118.104	.67371	.00036
39	121.301	.65342	.00038
40	124.498	.63278	.00041
41	127.695	.61181	.00042
42	130.892	.59052	.00044
43	134.089	.56893	.00046
44	137.286	.54705	.00048
45	140.483	.52488	.00050
46	143.680	.50243	.00052
47	146.877	.47970	.00054

P-X-ISOTHERME CYCLOHEXAN - 1-BUTANOL T=60 °C

EXPERIMENTELLE WERTE

Nr.	P (BAR)	X1	Y1	SYNTH.
1	.212	0.00000	0.00000	+
2	.421	.10000	.54130	+
3	.500	.20000	.59520	+
4	.719	.30000	.74700	+
5	.822	.41000	.77520	+
6	.900	.50000	.82000	+
7	.957	.60000	.84970	+
8	.990	.70000	.85400	+
9	1.016	.80000	.83430	+
10	1.010	.90000	.89210	+
11	.990	1.00000	1.00000	+

BERECHNETE WERTE T= 303.10 K

	P (BAR)	X1(MOL/MOL)	Y1(MOL/MOL)	Y1/X1
1	.211	.00000	.00000	7.00508
2	.220	.00435	.02934	6.74317
3	.290	.05231	.29595	5.66200
4	.307	.09231	.44084	4.80223
5	.437	.12705	.55033	4.33159
6	.500	.15832	.62032	3.92195
7	.570	.16754	.67239	3.98539
8	.649	.21012	.71121	3.29120
9	.719	.24599	.74152	3.01440
10	.719	.24599	.74152	3.01440
11	.790	.26090	.76551	2.92500
12	.800	.33232	.73530	2.35970
13	.931	.45722	.80315	1.64042
14	1.001	.61107	.85150	1.04994
15	1.015	.84537	.85551	1.02303
16	1.030	.87343	.87370	1.00727
17	1.044	.87995	.89294	1.00329

P-X-ISOTHERME CYCLOHEXAN - 1-BUTANOL T=100 C

EXPERIMENTELLE WERTE

NK	P (BAR)	X1	Y1	SYMS.
1	.525	.00000	.00000	2
2	.512	.10000	.45510	2
3	1.163	.20000	.62350	2
4	1.374	.30000	.63520	2
5	1.613	.50000	.75150	2
6	1.692	.60000	.80570	2
7	1.752	.70000	.82630	2
8	1.786	.80000	.84450	2
9	1.789	.90000	.87230	2
10	1.734	1.00000	1.00000	2

BERECHNEITE WERTE T= 373.10 K

	P (BAR)	X1(MOL/MOL)	Y1(MOL/MOL)	Y1/X1
1	.527	.00000	.00000	0.00000
2	.542	.00198	.01340	6.61043
3	.556	.00635	.04225	6.65850
4	.570	.01000	.05955	6.05340
5	.584	.01498	.07373	6.37401
6	.600	.02137	.13270	6.17750
7	.620	.02709	.15533	5.99300
8	.641	.03315	.13754	5.01590
9	.666	.04015	.22705	5.65465
10	.739	.06001	.31251	5.16621
11	.810	.08002	.38246	4.75027
12	.880	.10033	.44054	4.36813
13	.951	.12037	.43347	4.00603
14	1.021	.14071	.53175	3.77540
15	1.092	.16170	.55733	3.40114
16	1.162	.18337	.59051	3.22497
17	1.233	.20734	.62057	3.00131
18	1.303	.23451	.65129	2.77603
19	1.374	.26549	.67359	2.53750
20	1.374	.26549	.67359	2.53750
21	1.444	.30331	.69490	2.29033
22	1.515	.35237	.71317	2.02500
23	1.535	.42174	.73235	1.73577
24	1.600	.52509	.75255	1.43377
25	1.720	.66454	.73271	1.17705
26	1.737	.82437	.74255	1.00100
27	1.811	.84329	.75331	1.01100
28	1.825	.86652	.75355	1.00134

Acetonitril (1) - Dodecanol (2) P = 1,013 bar

EXPERIMENTELLE WERTE				
X1	1-X2	T (K)	n _D	ρ ₂₀ g/cm ³
0.0000	0.0000	299.16	1	3
.4580	.9471	300.16	2	1
.5130	.9323	303.16	3	1
.5120	.9074	306.16	4	1
.7030	.8773	303.00	5	1
.7210	.8690	308.16	6	1
.7516	.8473	305.36	7	1
.8140	.8149	305.56	8	1

Berechnete Werte:

	T (K)	X1 (102/MOL)	1-X2 (102/MOL)	(1-X2)/X1
1	298.000	.34667	.3527	2.40524
2	298.300	.40472	.4570	2.33723
3	298.729	.41314	.35275	2.30014
4	299.090	.42171	.45140	2.25605
5	299.400	.43040	.34933	2.20700
6	299.637	.43830	.34552	2.15591
7	300.200	.44644	.34693	2.11177
8	300.575	.45470	.34583	2.06554
9	300.945	.46310	.34371	2.02016
10	301.314	.47070	.34140	1.97504
11	301.683	.47852	.34011	1.93190
12	302.052	.48607	.33817	1.88890
13	302.422	.49364	.33612	1.84600
14	302.791	.50144	.33390	1.80437
15	303.160	.50817	.33160	1.76334
16	303.529	.51510	.32923	1.72349
17	303.890	.52042	.32663	1.68351
18	304.268	.52597	.32380	1.64350
19	304.637	.53154	.32088	1.60347
20	305.000	.53600	.31767	1.56384
21	305.370	.53960	.31413	1.52700
22	305.745	.54367	.31039	1.48830
23	306.114	.54710	.30622	1.44953
24	306.483	.55024	.30158	1.41059
25	306.852	.55340	.29633	1.37003
26	307.222	.55600	.29047	1.32909
27	307.591	.55821	.28397	1.28700
28	307.960	.56030	.27723	1.24270
29	308.000	.56051	.27432	1.23752

ANILIN (1) - HEXAN (2) P=1.013 BAR

EXPERIMENTELLE WERTE				
NR	T (K)	X1	1-X2	SYMB.
1	288.160	0.0000	0.0000	1
2	298.160	0.0750	0.0000	1
3	308.160	0.1981	0.0000	1
4	318.160	0.1680	0.0000	1
5	328.160	0.2430	0.0000	1
6	333.160	0.2930	0.0000	1
7	343.160	0.0000	0.0000	1

BERECHNETE WERTE

NR	T (K)	X1(MOL/POL)	(MOL/MOL)	K
1	287.000	0.0594	0.1516	20.09392
2	287.452	0.0649	0.1468	19.67294
3	289.237	0.0740	0.1277	18.10837
4	291.022	0.0848	0.1066	16.68660
5	292.806	0.0984	0.0851	15.18710
6	294.591	0.1381	0.0626	14.70207
7	296.375	0.0689	0.0390	13.12078
8	298.160	0.0743	0.0143	12.13036
9	299.945	0.0809	0.0000	11.22996
10	301.729	0.0825	0.0611	10.39017
11	303.514	0.0920	0.0932	9.62508
12	305.298	0.0999	0.0920	8.92136
13	307.083	0.1072	0.0800	8.27327
14	308.868	0.1154	0.0817	7.67570
15	310.652	0.1235	0.0805	7.12408
16	312.437	0.1322	0.0765	6.61429
17	314.222	0.1406	0.0722	6.14260
18	316.006	0.1521	0.0698	5.70568
19	317.791	0.1630	0.0688	5.30049
20	319.575	0.1745	0.0590	4.92478
21	321.360	0.1868	0.0542	4.57456
22	323.145	0.1984	0.04910	4.24003
23	324.929	0.2136	0.0441	3.94560
24	326.714	0.2282	0.0379	3.66235
25	328.498	0.2449	0.0307	3.39749
26	330.283	0.2618	0.0259	3.14933
27	332.068	0.2790	0.0157	2.91627
28	333.852	0.2928	0.0070	2.69677
29	335.637	0.3041	0.0000	2.48925
30	337.422	0.3130	0.0000	2.29209
31	339.206	0.3182	0.0000	2.10345
32	340.991	0.3155	0.0000	1.92105
33	342.775	0.2783	0.0000	1.74168
34	343.000	0.2185	0.0000	1.71000

PENTAN (1) - PHENOL (2) P=1.013 BAR

EXPERIMENTELLE WERTE				
NR	T (K)	X1	1-X2	SYMB.
1	303.160	0.0000	0.0000	2
2	312.160	0.2800	0.0000	1
3	318.160	0.3250	0.0000	1
4	323.160	0.3200	0.0000	1
5	328.160	0.4600	0.0000	1
6	329.760	0.5800	0.0000	3

BERECHNETE WERTE

NR	T (K)	X1(MOL/POL)	(MOL/MOL)	K
1	302.000	0.2221	0.0000	4.16974
2	302.452	0.2246	0.0000	4.12294
3	303.345	0.2259	0.0000	4.03112
4	304.237	0.2374	0.0000	3.91000
5	305.129	0.2383	0.0000	3.84964
6	306.022	0.2487	0.0000	3.75041
7	306.914	0.2605	0.0000	3.67001
8	307.806	0.2699	0.0000	3.58119
9	308.698	0.2821	0.0000	3.49276
10	309.591	0.2860	0.0000	3.40486
11	310.483	0.2919	0.0000	3.31740
12	311.375	0.2947	0.0000	3.23033
13	312.268	0.2980	0.0000	3.14351
14	313.160	0.2971	0.0000	3.05779
15	314.052	0.2970	0.0000	2.97108
16	314.945	0.3006	0.0000	2.88508
17	315.837	0.3071	0.0000	2.79924
18	316.729	0.3108	0.0000	2.71346
19	317.622	0.3220	0.0000	2.62776
20	318.514	0.3270	0.0000	2.54169
21	319.406	0.3322	0.0000	2.45564
22	320.298	0.3382	0.0000	2.36960
23	321.191	0.3575	0.0000	2.28371
24	322.083	0.3779	0.0000	2.19797
25	322.975	0.3783	0.0000	2.11247
26	323.868	0.4000	0.0000	2.02649
27	324.760	0.4381	0.0000	1.94211
28	325.652	0.4651	0.0000	1.85710
29	326.545	0.4727	0.0000	1.77296
30	327.437	0.4804	0.0000	1.68950
31	328.329	0.4891	0.0000	1.60647
32	329.000	0.4701	0.0000	1.52337

SYSTEM ETHYLEN(1) - POLYETHYLEN(2) 740 T=393.2 K

EXP.DATEN KUDJAKOV,KUGAN, PLASTICESKIE MASSY,3(1979),S.24-25
MOLVOLUMEN PL (740) = .956203 L/MOL bei T=393.2 K

BERECHNETE WERTE				EXPERIMENTELLE WERTE			
KONV	X1	Y1	P(BAR)	X1	Y1	P(BAR)	NR
1	1	.82977	.99346	275.365			
2	1	.84936	.99755	300.154	.5884	1.0000	100.0000
3	1	.86563	.99645	335.923	.7514	1.0000	200.0000
4	1	.87936	.99522	367.092	.8323	.9996	300.0000
5	1	.89182	.99368	398.462	.8850	.9982	400.0000
6	1	.90230	.99240	429.231	.9211	.9957	500.0000
7	1	.90466	.99219	435.385	.9513	.9973	600.0000
8	1	.90590	.99190	441.508	.9767	.9767	666.0000
9	1	.90769	.99160	447.692	0.0000	0.0000	1000.0000
10	1	.90943	.99131	453.846			
11	1	.91112	.99102	460.000			
12	1	.91277	.99072	466.154			
13	1	.91436	.99043	472.308			
14	1	.91592	.99015	478.462			
15	1	.91744	.98984	484.615	1	.85957	.99631
16	1	.91891	.98954	490.769	2	.84134	.99734
17	1	.92034	.98924	496.923	3	.82088	.99877
18	1	.92173	.98895	503.077	4	.79565	.99938
19	1	.92309	.98865	509.231	5	.76376	.99976
20	1	.92441	.98835	515.385	6	.72353	.99994
21	1	.92570	.98806	521.538	7	.67610	.99999
22	1	.92695	.98776	527.692	8	.59619	1.00000
23	1	.92816	.98747	533.846	9	.49131	1.00000
24	1	.92935	.98716	540.000	10	.34387	1.00000
25	1	.93050	.98689	546.154			
26	1	.93162	.98659	552.308			
27	1	.93271	.98631	558.462			
28	1	.93377	.98602	564.615			
29	1	.93480	.98573	570.769			
30	1	.93580	.98545	576.923			
31	1	.93678	.98517	583.077			
32	1	.93773	.98489	589.231			
33	1	.93865	.98461	595.385			
34	1	.93955	.98434	601.538			
35	1	.94042	.98407	607.692			
36	1	.94126	.98376	613.846			
37	1	.94210	.98354	620.000			
38	1	.94288	.98328	626.154			
39	1	.94366	.98302	632.308			
40	1	.94441	.98277	638.462			
41	1	.94513	.98252	644.615			
42	1	.94584	.98227	650.769			
43	1	.94652	.98203	656.923			
44	1	.94718	.98180	663.077			
45	1	.94781	.98157	669.231			
46	1	.94843	.98135	675.385			
47	1	.94902	.98113	681.538			
48	1	.94959	.98092	687.692			
49	1	.95014	.98071	693.846			
50	1	.95067	.98051	700.000			
51	1	.95118	.98032	706.154			
52	1	.95167	.98014	712.308			
53	1	.95213	.97996	718.462			
54	1	.95258	.97979	724.615			
55	1	.95300	.97964	730.769			
56	1	.95341	.97949	736.923			
57	1	.95379	.97934	743.077			
58	1	.95415	.97921	749.231			
59	1	.95449	.97909	755.385			
60	1	.95481	.97898	761.538			

EXPERIMENTELLE WERTE

NR	P (BAR)	X1	Y1	SYMB.
1	.010	0.00000	0.00000	1 ⊖
2	1.013	.09983		3 +
3	2.026	.15952		3
4	5.066	.29930		3
5	6.079	.34103		3
6	7.093	.38122		3
7	.980	.06016		4 X
8	.981	.09772		5 ⊕
9	10.132	0.00000	0.00000	1

BERECHNETE WERTE T= 333.15 K

	P (BAR)	X1 (MOL/MOL)	Y1 (MOL/MOL)	Y1/X1
1	.010	.00031	.99758	1099.10446
2	.234	.02123	.99999	47.09432
3	.546	.04811	.99996	20.78511
4	.857	.07345	.99997	13.61457
5	1.169	.09735	.99998	10.27163
6	1.481	.11992	.99998	8.23376
7	1.793	.14124	.99999	7.08019
8	2.104	.16139	.99999	6.19615
9	2.416	.18045	.99999	5.54164
10	2.728	.19849	.99999	5.03790
11	3.040	.21558	.99999	4.63851
12	3.352	.23178	.99999	4.31433
13	3.663	.24715	.99999	4.04612
14	3.975	.26173	.99999	3.82070
15	4.287	.27558	.99999	3.62871
16	4.599	.28874	.99999	3.46335
17	4.910	.30125	1.00000	3.31954
18	5.222	.31314	1.00000	3.19339
19	5.534	.32447	1.00000	3.08193
20	5.846	.33525	1.00000	2.98280
21	6.157	.34553	1.00000	2.89413
22	6.469	.35532	1.00000	2.81438
23	6.781	.36465	1.00000	2.74235
24	7.093	.37355	1.00000	2.67700
25	7.093	.37355	1.00000	2.67700
26	7.405	.38204	1.00000	2.61749
27	7.716	.39015	1.00000	2.56314
28	8.028	.39788	1.00000	2.51331
29	8.340	.40526	1.00000	2.46751
30	8.418	.40706	1.00000	2.45664
31	8.496	.40993	1.00000	2.44599
32	8.574	.41058	1.00000	2.43555
33	8.652	.41231	1.00000	2.42532
34	8.730	.41403	1.00000	2.41529
35	8.807	.41572	1.00000	2.40546
36	8.885	.41739	1.00000	2.39582
37	8.963	.41905	1.00000	2.38637
38	9.041	.42068	1.00000	2.37709
39	9.119	.42230	1.00000	2.36800
40	9.197	.42389	1.00000	2.35907
41	9.275	.42547	1.00000	2.35032
42	9.353	.42703	1.00000	2.34172
43	9.431	.42858	1.00000	2.33329
44	9.509	.43010	1.00000	2.32502
45	9.587	.43161	1.00000	2.31690
59	10.678	.45098	1.00000	2.21739

EXPERIMENTELLE WERTE

NR	P (BAR)	X1	Y1	SYM.
1	.010	0.00000	0.00000	1 ○
2	1.013	.14641		2 ◐
3	2.026	.21479		2
4	5.066	.37836		2
5	6.079	.42506		2
6	.982	.08426		4 X
7	.981	.14414		5 ◐
8	.981	.11030		5
9	10.132	0.00000	0.00000	1

BERECHNETE WERTE T= 313.15 K

	P (BAR)	X1 (MOL/MOL)	Y1 (MOL/MOL)	Y1/X1
1	.010	.00133	.99971	751.75103
2	.045	.00611	.99944	163.66649
3	.357	.04619	.99999	21.65187
4	.669	.08299	1.00000	12.04901
5	.981	.11695	1.00000	8.55818
6	.981	.11685	1.00000	8.55818
7	1.292	.14802	1.00000	6.75565
8	1.604	.17678	1.00000	5.65682
9	1.916	.20333	1.00000	4.91808
10	2.228	.22789	1.00000	4.38808
11	2.539	.25063	1.00000	3.98986
12	2.951	.27173	1.00000	3.64014
13	3.163	.29132	1.00000	3.43269
14	3.475	.30953	1.00000	3.23072
15	3.786	.32648	1.00000	3.06295
16	4.098	.34229	1.00000	2.92159
17	4.410	.35702	1.00000	2.80037
18	4.722	.37078	1.00000	2.69792
19	5.034	.38364	1.00000	2.60660
20	5.345	.39567	1.00000	2.52738
21	5.657	.40642	1.00000	2.45749
22	5.969	.41746	1.00000	2.39546
23	6.281	.42732	1.00000	2.34014
24	6.592	.43657	1.00000	2.29058
25	6.904	.44523	1.00000	2.24602
26	7.216	.45335	1.00000	2.20582
27	7.529	.46095	1.00000	2.16945
28	7.839	.46806	1.00000	2.13647
29	8.151	.47472	1.00000	2.10650
30	8.229	.47632	1.00000	2.09945
31	8.307	.47798	1.00000	2.09255
32	8.385	.47943	1.00000	2.08582
33	8.463	.48094	1.00000	2.07924
34	8.541	.48244	1.00000	2.07281
35	8.619	.48390	1.00000	2.06654
36	8.697	.48534	1.00000	2.06040
37	8.775	.48676	1.00000	2.05441
38	8.853	.48815	1.00000	2.04855
39	8.931	.48952	1.00000	2.04283
40	9.009	.49086	1.00000	2.03724
41	9.087	.49218	1.00000	2.03178
42	9.165	.49348	1.00000	2.02644
43	9.242	.49475	1.00000	2.02123
44	9.320	.49600	1.00000	2.01613
45	9.398	.49723	1.00000	2.01116
55	10.178	.50831	1.00000	1.96731

EXPERIMENTELLE WERTE

X1	Y1	T (K)	Nr	Y1/b.
0.0000	0.0000	253.1000	1	3
.4279		253.1500	2	1
.3700		253.1500	3	1
.2535		273.1700	4	1
.2034		283.1500	5	1
.1535		293.1500	6	1
.0690		313.1500	7	1
.0525		333.1500	8	1
.0329		353.1500	9	1
.0215		373.1500	10	1
.0149		393.1500	11	1
.0145		393.1500	12	2
.0119		403.1500	13	2
.0100		413.1500	14	2
.0082		425.1500	15	2
.1599		293.1500	16	3
.1761		295.1500	17	3

Berechnete Werte

	T (K)	X1(MOL/MOL)	Y1(MOL/MOL)	Y1/X1
1	252.000	.48799	1.00000	2.04321
2	257.010	.43059	1.00000	2.32154
3	262.401	.37211	1.00000	2.66737
4	267.795	.31508	1.00000	3.14381
5	273.170	.26974	.93333	3.70720
6	278.555	.22750	.99996	4.39351
7	283.939	.19165	.99995	5.21729
8	289.324	.15145	.93333	6.19225
9	294.708	.13540	.99999	7.33055
10	300.093	.11557	.99991	8.64332
11	305.475	.09859	.93339	10.13906
12	310.862	.08451	.99991	11.82753
13	316.247	.07237	.99925	13.71329
14	321.632	.05321	.99900	15.50173
15	327.015	.05517	.93832	16.95005
16	332.401	.04543	.99755	20.59502
17	337.785	.04275	.93549	23.30772
18	343.170	.03794	.93505	25.22389
19	348.555	.03335	.93314	29.34379
20	353.939	.03033	.93052	32.55342
21	359.324	.02729	.93733	35.17752
22	364.705	.02455	.93303	39.57955
23	370.093	.02234	.97771	43.76240
24	375.475	.02030	.97093	47.51735
25	380.862	.01550	.96245	52.03259
26	386.247	.01638	.93294	55.74022
27	391.632	.01542	.93925	60.91951
28	397.015	.01499	.92375	65.55389
29	402.401	.01257	.93579	70.32755
30	407.785	.01174	.93275	75.19532
31	413.170	.01055	.95532	80.15330
32	418.555	.00958	.92515	85.20925
33	423.939	.00973	.73555	90.32240
34	425.000	.00555	.73079	91.33507

L e b e n s l a u f

Name : Hartmut Hederer

geboren am : 25. August 1944

in : Oberkirch/Baden

Familienstand : ledig

Konfession : katholisch

Schulen : 1950-1955 Volksschule in Offenburg
1955-1958 Schiller-Gymnasium in Offenburg
1958-1964 Wirtschaftsoberschule in Offenburg
1964 Abitur

Studium : 1964-1970 Allg. Verfahrenstechnik an
der Universität Karlsruhe (TH)
Febr. 1970 Abschluß: Diplom

Berufliche
Tätigkeit : 1970-1972 Betriebsingenieur bei BASF,
Ludwigshafen
1972-1975 wiss. Mitarbeiter am Institut
für Technische Chemie (Trenn-
technik) an der Universität
Erlangen-Nürnberg
seit Dez. 1975 wiss. Assistent am Institut
für Technische Chemie

